I. Synthese 1,1-diarylsubstituierter Galakto-Hexite
II. Katalytische Reduktion der Fette.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Karl Roth

approb. Nahrungsmittelchemiker aus Weissenburg i. B.

Tag der mündlichen Prüfung: 9. März 1909.

Erlangen 1909.

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

113

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent: Herr Prof. Dr. C. Paal.
Dekan: Herr Prof. Dr. E. Wiedemann.

Dem Andenken

meiner lieben Eltern.

I. Synthese 1.1 Diarylsubstituierter Galaktohexite.

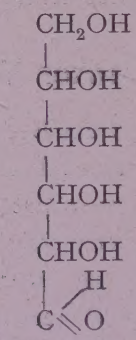
Theoretischer Teil.

Die grosse pyhsiologische Bedeutung der Zuckerarten für den tierischen und pflanzlichen Stoffwechsel hat seit Beginn der modernen naturwissenschaftlichen Forschung das Interesse der Physiologen und Chemiker erregt und die Aufklärung ihrer chemischen Konstitution eine grosse Anzahl hervorragender Forscher beschäftigt. Die Lösung dieses Problems und seine Krönung durch die Synthese der Zuckerarten ist jedoch ein Ergebnis der neueren Zeit. Denn erst nach der Entwicklung der Stereochemie war die Möglichkeit gegeben, die Gruppierung der einzelnen Atome und Atomgruppen in dem Moleküle der einfachen Zuckerarten sicher zu ermitteln.

Die Zuckerarten sind zusammengesetzt aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und enthalten die letzteren Elemente im Verhältnis des Wassers. Ihrer Struktur nach sind sie Aldehyd- oder Keton-Alkohole und besitzen kettenförmige Anordnung der Kohlenstoffatome. Die einfachen Zucker werden als Monosaccharide bezeichnet; die Polysaccharide sind anhydridartige Kondensationsprodukte der einfachen Zuckerarten.

Ein wichtiger Repräsentant der Letzteren ist der Traubenzucker, der in der Natur sehr verbreitet ist

und schon um die Mitte des vorigen Jahrhunderts Gegenstand einer Untersuchung Berthelots war. Es gelang ihm nachzuweisen, dass der Traubenzucker als mehrwertiger Alkohol mit endständiger Aldehyd-Gruppe aufzufassen ist und gab so die Anregung zu der später von Baeyer[1]) aufgestellten Formel:



Während die nachfolgenden Arbeiten über das Verhalten der Zucker bis heute keine Gründe ergaben, die Gegenwart der Hydroxylgruppen zu bestreiten, lässt sich bei einigen Derivaten des Traubenzuckers und einzelnen Glykosiden das Vorhandensein einer Carbonylgruppe im Molekül desselben nicht sicher aufrecht erhalten, so dass man darauf hingeführt wurde, eine zweite isomere Formel für diese Verbindungen aufzustellen.

Nachdem über die Konstitution der Zucker Klarheit geschaffen war, konnte die Forschung darangehen, dieselben synthetisch darzustellen.

Als E. Fischer in dem von Butlerow[2]) gefundenen Gemisch von Kondensationsprodukten des Formaldehyds die α-Akrose nachgewiesen hatte, stand

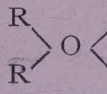
---

1) Ber. chem Ges. III, 67.

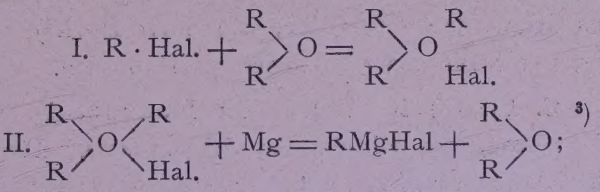
2) Compt. rend. 53/143.

ihm der Weg zur Synthese offen. Seine Ausgangsmaterialien waren die verschiedenen Oxyaldehyde, denen durch successive Anlagerung von Blausäure, Verseifung und Reduktion der Laktone C-Atom um C-Atom in Form des Aldehydkomplexes zugeführt wurde.

Im Jahre 1900 entdeckte Grignard[1]) eine neue Eigenschaft der Magnesium-Halogen-Alkyle. Während früher Metall-Halogen-Alkyle im allgemeinen wegen ihrer Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit für synthetische Reaktionen ungeeignet erschienen, fand Grignard, dass Halogenalkyle in Äther leicht auf Mg einwirken, wobei sich Verbindungen von der allgemeinen Formel R—Mg—Hal. bilden. Diese konnten jedoch zuerst nicht ohne ein Molekül Äther isoliert werden, so dass Baeyer schon an Oxoniumverbindungen dachte von der allgemeinen Formel:



Einige Jahre später stellte W. Tschellinzeff[2]) diese Verbindungen in Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln bei Gegenwart von wenig Äther dar, sodass der Äther dabei die Rolle eines Katalysators zu spielen scheint. Er stellte daher folgende Formeln auf:



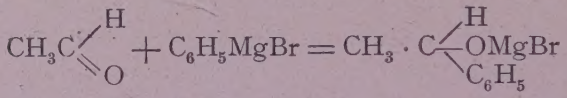
[3])

1) Grignard, Compt. rend. 130, 1322 (1900); 132 (1901), 336, 558, 560.

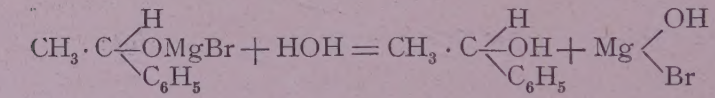
2) Ber. d. d. chem. Ges. XXXVII, 3534 (1904).

3) Ber. d. d. chem. Ges. XXXV, 1201 (1902).

diese Halogenalkyle treten in Reaktion mit organischen Verbindungen, die einen an ein C-Atom doppelt gebundenen Sauerstoff tragen, wie Aldehyde, Ketone und Säuren. Die Reaktion verläuft so, dass sie zunächst Anlagerungsprodukte bilden, in denen das Radikal an das doppelt gebundene C-Atom und der einwertige Rest Mg.Hal. an das Sauerstoffatom unter Aufhebung der Doppelbindung herantritt, z. B.



Diese Verbindungen werden bereits durch Wasser zersetzt und zwar so, dass dieses den Komplex OMgBr dabei in basisches Magnesiumhalogenid und Hydroxyl zerlegt, wie folgendes Beispiel zeigt



Mittels der Grignard'schen Reaktion ist man also im Stande, Kohlenwasserstoffreste an ungesättigte Gruppen, wie oder C = O anzulagern; es entstehen dabei aus Aldehyden sekundäre- aus Ketonen tertiäre Alkohole u. s. w. Auch mit Laktonen reagiert das Grignardsche Reagens, wie S. Houben[1]) gezeigt hat, unter Bildung von tertiären Alkoholen.

C. Paal[2]) im Verein mit Hoernstein waren die ersten, die mittels der Grignardschen Reaktion eine Anlagerung von Kohlenwasserstoffresten an das

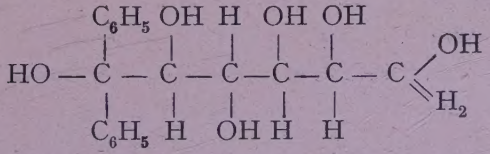
---

1) Ber. d. d. chem. Ges. XXXVII, 489 (1904).

2) » » » » » XXXIX, 1361, 2823 (1906).

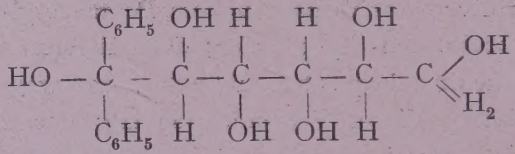
Kohlenstoffskelett des Traubenzuckers erzielten und zwar so, dass an ein endständiges C-Atom des Zuckermoleküles zwei Kohlenwasserstoffreste eintraten. Sie stellten zuerst, da die Reaktion nur in indifferenten Lösungsmitteln wie Äther, Benzol u. s. w. vorgenommen werden kann, in diesen Lösungsmitteln lösliche Derivate des Traubenzuckers, Pentaacetyl-Glycose und Accetobrom-Glycose dar; doch lieferten die Versuche damit kein positives Resultat, was wohl an der Konstitution dieser Verbindungen lag; das Aldehyd-Sauerstoffatom ist nämlich nicht als solches, sondern in ätherartiger Bindung in den erwähnten Derivaten anzunehmen.

Die nächsten Versuche, durch Einwirkung des Grignardschen Reagens auf acetylierte Laktone der Zuckergruppe, die in Äther und Benzol leicht löslich sind, eine Kohlenwasserstoffanlagerung zu erzielen, hatten positiven Erfolg. C. Paal[1]) und Hoernstein stellten zunächst durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf d-Glyconsäure, das erste Oxydationsprodukt des Traubenzuckers, ein Tetra-acetyl-d-glykonsäure-Lakon dar und liesen auf dieses in Äther-Benzol-Lösung Phenylmagnesiumbromid einwirken. Sie erhielten nach dem Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser und verdünnter Säure einen 1,1 Diphenyl-d-Sorbit.

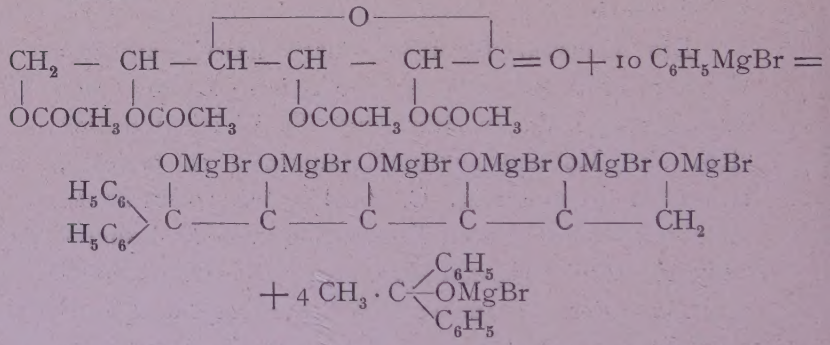


1) Ber. d. d. chem. Ges. XXXIX, 1361 (1906).

Analog diesen Versuchen gelangten C. Paal[1]) und Weidenkaff, ausgehend von der d-Galaktonsäure durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid zunächst zum Tetraacethyl-d-Galaktonsäure-Lakton und aus diesem mittelst des Grignardschen Reagens zu einem 1,1 Diphenyl-d-dulcit.



Der chemische Vorgang verläuft auf folgende Weise:

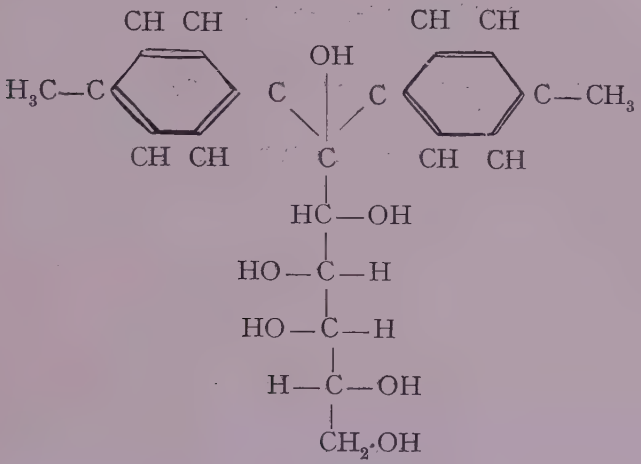


Beim Zersetzen mit Wasser und verdünnten Säuren unter ständiger Eiskühlung tritt Abspaltung des Mg·Hal Restes ein und an seine Stelle tritt ein H-Atom.

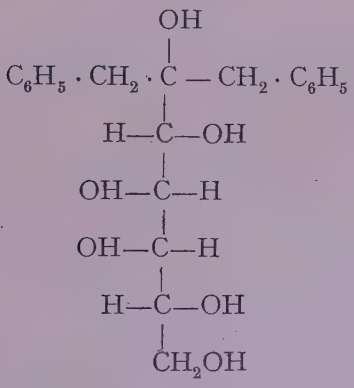
In der vorliegenden Arbeit stellte ich auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. C. Paal, anlehnend an die eben in kurzen Zügen gestreiften Arbeiten Versuche an, die aus der d-Galaktose durch Oxydation hergestellte d-Galaktonsäure mit Essigsäureanhydrid zu accetylieren. Aus dem Tetra-acetyl-d-Galak-

1) Ber. d. d. chem. Ges. XXXIX, 2827 (1906).

tonsäure-Lakton sollten durch Einwirkung von Phenyl-, p-Tolyl- und Benzylmagnesiumbromid die 1,1-diaryl-substituiertenHexite dargestellt und näher charakterisiert werden.



Di-p-Tolyl-d-Galaktohexit.



Di-benzyl-d-galaktohexit.

Ausserdem wurden noch Acetylierungs-, Benzoylierungs- und Oxydationsversuche mit dem Diphenyl-d-Galaktohexit angestellt.

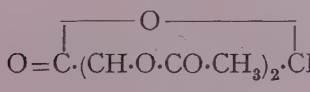
Der Diphenyl-d-Galaktohexit und der Di-p-Tolyl-d-Galaktohexit zeigen starke Rechtsdrehung zum Unterschied von dem Di-Benzyl-d-Galaktohexit, der nur ganz schwach nach rechts dreht. Der Diphenylhexit zeigt fast dieselbe Drehung wie der Diphenylsorbit, ohne dass jedoch von einer Identität der beiden Alkohole die Rede sein kann. Während die rechts drehende d-Glykonsäure ein stark rechts drehendes Acetolakton gibt und dieses durch das Grignardsche Reagens in den ebenfalls stark rechts drehenden Diphenylhexit übergeht, liefert das stark links drehende Galaktolakton eine nur schwach links drehende Acetylverbindung und diese den stark rechts drehenden Hexit. Ob hierbei eine Umwandlung in den 1,1 Diphenyl-l-dulcit stattgefunden hat, die an die bekannten von Walden[1]) beschriebenen sterischen Umlagerungen erinnern würde, oder ob eine noch tiefer greifende, sterische Veränderung eingetreten ist, lässt sich zur Zeit nicht sagen. Vorläufig können die neuen Hexite, da ihre sterische Konfiguration noch nicht sicher bekannt ist, nicht als Diphenyl-, Di-p-Tolyl- und Di-Benzyldulcite, sondern unter Hinweis auf ihre Entstehung aus der d-Galaktonsäure bezw. d-Galaktose als 1,1 Diphenyl-, Di-p-Tolyl-, und Di-Benzyl-d-Galaktohexite bezeichnet werden.

Ausgehend von der d-Galaktose stellte ich zunächst durch Oxydation mit Brom die d-Galakton-

1) Ber. d. d. chem. Ges. XXX, 3146 (1897).

säure her; durch Eindampfen der wässerigen Lösung erhielt ich das entsprechende Lakton; dieses behandelte ich in der Wärme mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid bis zur Lösung und destillierte im Vacuum das überschüssige Anhydrid und die entstandene Essigsäure ab. Das erhaltene Produkt war ein gelber Gummi, der nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Nach den von C. Paal und Weidenkaff angegebenen Analysen besitzt er die Zusammensetzung des Tetraacetyl-d-galaktonsäurelaktons:



Auf dieses Reaktionsprodukt, das in Äther und Benzol sehr leicht löslich war, liess ich nun analog den Versuchen von C. Paal, Hoernstein und Weidenkaff ausser Phenyl- auch p-Tolyl- und Benzylmagnesiumbromid einwirken. Die Reaktionen verliefen in der erwarteten Weise. Als Nebenprodukte bildeten sich grosse Mengen der entsprechenden Carbinole, p-Ditolylmethyl- und Dibenzyl-methylcarbinol. Die erhaltenen Hexite sind als 1,1-Di-p-Tolyl-d-galaktohexit und 1,1-Dibenzyl-d-galaktohexit zu bezeichnen.

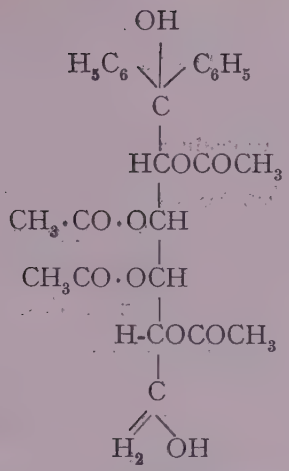
Der erstere zeigte den Schmelzpunkt 195°—197°, während der letztere bei 182—184° schmolz.

In Bezug auf ihre Löslichkeit ist zu bemerken, dass sie in Wasser schwerer löslich sind als der Diphenyl-d-galaktohexit. Den anderen Lösungsmitteln gegenüber verhalten sie sich genau so wie dieser. — Während die Drehung der Polarisationsebene beim

p-Ditolyl $(\alpha)_D^{20} = + 69^0$ eine den andern Hexiten entsprechende ist, zeigte der Dibenzylhexit eine ganz minimale Drehung nämlich $(\alpha)_D^{20} = + 1{,}5^0$.

Ein acetyliertes Lakton, das ich aus käuflicher Galaktonsäure hergestellt hatte, zeigte eine grössere Drehung nach rechts, nämlich $(\alpha)_D^{20} = 15{,}8^0$. Der aus diesem hergestellte Diphenyl-d-galaktohexit in Essigesterlösuug $(\alpha)_D^{20} = + 69^0$.

Im weiteren Verlauf der Arbeit stellte ich zunächst Versuche an, den Diphenyl-d-galaktohexit zu acetylieren. Zu diesem Zwecke behandelte ich denselben mit Acetylchlorid und liess einen Tag im Vacuum über Schwefelsäure stehen. Dabei erhielt ich aber nur einen gelblichen Sirup, der nicht zum krystallisieren zu bringen war; er löste sich leicht in abs. Alkohol und in Benzol. Bei einem andern Versuch nahm ich die Acetylierung mittels Acetylchlorid in Pyridinlösung vor und erhielt einen in Alkohol und Äther löslichen krystallinischen Körper, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser den Schmelzpunkt 151° zeigte. Die Analyse ergab, dass ein Pentacetyl-Diphenyl-d-Galaktohexit vorlag; es waren also fünf von den sechs vorhandenen Alkoholgruppen durch den Acetylrest CH_3CO ersetzt worden. Da erfahrungsgemäss tertiäre Hydroxylgruppen schwierig acetyliert und meist schon durch Wasser wieder verseift werden, so dürfte dem Acetylderivat folgende Formel zukommen:



Das optische Drehungsvermögen dieses Körpers war $(\alpha)_D^{20} + 14{,}8^0$.

Benzoylierungs-Versuche.

Während, wie vorstehend angegeben, die Acetylierung des Diphenyl-d-Galaktohexits zu einer Pentacetylverbindung führte, wurde bei der Benzoylierung nur ein Dibenzoylderivat erhalten; diese Verbindung kann nach drei verschiedenen Methoden erhalten werden.

1) Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Lösung des Hexits in Pyridin.

2) Durch abwechselnde Behandlung des in wässrigem Aceton gelösten Hexits mit Benzoylchlorid und Natronlauge.

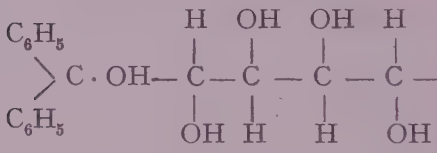
3) Durch Erhitzen des Hexits mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid auf 100°.

Nach allen drei Methoden verläuft die Benzoylierung nicht quantitativ und man erhält erst nach wiederholtem Umkrystallisieren die reine Benzoyl-

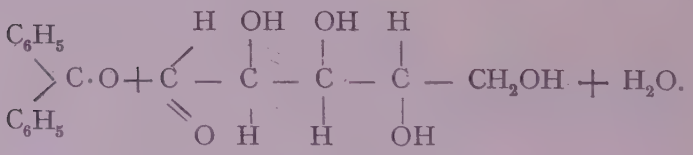
verbindung in bei 172°—173° schmelzenden Nadeln mit dem spezifischen Drehungsvermögen $(\alpha)_D^{20}$ 68,5°.

Oxydations-Versuche.

Unter der Voraussetzung dass im 1,1 Diphenyl-d-Galaktohexit die sterische Konfiguration der d-Galaktonsäure, aus welcher er dargestellt wurde, erhalten ist, liess sich a priori erwarten, dass der Hexit bei gemässigter Oxydation in Benzophenon und Lyxose zerfallen und letztere durch weitere Aufnahme eines Atoms Sauerstoff in Lyxonsäure übergehen würde, nach folgenden Gleichungen:

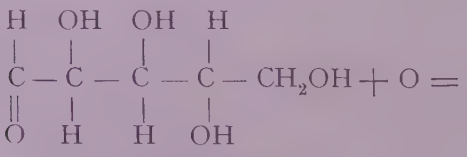


I.



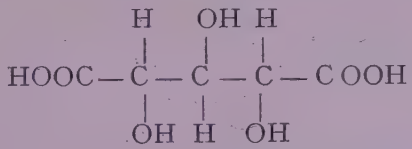
Lyxose.

II.



Lyxonsäure.

Von den zur Oxydation verwendeten Agentien, Kaliumpermanganat, Bromwasser und Hydroperoxyd führte ersteres tatsächlich zu der oben erwähnten Spaltung und es gelang ohne Schwierigkeit, das unter den Oxydationsprodukten erwartete Benzophenon zu isolieren und zu identifizieren, dagegen scheiterten alle Versuche, die bei der Oxydation entstehende aliphatische Komponente (Lyxose oder Lyxonsäure) in reiner Form herauszuarbeiten. Die Ursache dieses Misserfolges ist jedenfalls in dem Umstand zu suchen, dass infolge der schwierigen und mühsamen Darstellung des 1,1 d-Galaktohexits nur geringe Mengen für die Oxydationsversuche zur Verfügung standen. Die von Benzophenon befreite Lösung des Kalium-Salzes lieferte beim Eindunsten in überwiegender Menge harzige Produkte, während die Menge der noch vorhandenen krystallinischen Salze sich für die Isolierung als ungenügend erwies. Möglicherweise könnte die aus der Lyxonsäure durch weitere Oxydation entstehende Trioxyglutarsäure weniger zersetzlich wie jene und daher leichter fassbar sein. Es wurde daher der Hexit mit einer zur Bildung der erwähnten Trioxyglutarsäure von der Formel



ausreichende Menge Kaliumpermanganat oxydiert. Doch wurde kein besseres Versuchsergebnis erhalten. Neben Benzophenon entstanden wiederum beim Verdunsten der alkoholischen Flüssigkeit verharzte Produkte neben krystallinischem Salz, das seiner allzu geringen Menge wegen keine nähere Untersuchung

zuliess. Ebenso resultatlos verlief die Oxydation mit Hydroperoxyd. Ein orientierender Versuch mit Bromwasser führte zu keiner Oxydation, sondern zu Bromsubstitutionsprodukten, in denen ein oder mehrere Bromatome in die Phenylreste eingetreten waren.

Anhydrisierungs-Versuche.

Gelegentlich der vorstehend erwähnten Oxydationsversuche liess ich auch verdünnte HNO_3 in der Wärme auf den Hexit einwirken, in der Erwartung, vielleicht auf diese Weise zu fassbaren Oxydationsprodukten zu gelangen. In der Tat schied sich auch nach dem Erkalten eine in prächtigen quadratischen Tafeln krystallisierende Substanz aus, die jedoch weder Aldehyd- noch Säurecharakter zeigte. Da, wie weitere Versuche lehrten, derselbe Körper auch beim Erhitzen des Hexits mit verd. HCl oder H_2SO_4 entstand, so war klar, dass es sich bei der neuen Verbindung nicht um ein Oxydationsprodukt handeln könne. Die relativ schwere Löslichkeit der Substanz in Wasser und das Ergebnis der Verbrennungsanalyse wiesen weiter darauf hin, dass in der Verbindung auch kein einfacheres Spaltungsprodukt des Hexits vorliegen konnte, sondern dass in ihm noch das Skelett des ursprünglichen Hexits enthalten sein müsse und dieser durch die dehydratisierende Wirkung der Mineralsäure in ein Anhydroderivat übergeführt worden war.

Experimenteller Teil.

Galaktonsäure.

Zur Herstellung der δ-Galaktonsäure löste ich 50 gr käufliche δ-Galactose in heissem Wasser und veretzte langsam mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom (44 gr), nämlich mit 50 gr.

Die tief braun gefärbte Flüssigkeit liess ich 12 Stunden im verschlossenen Gefässe stehen und erhitzte sie dann auf dem Wasserbade, bis zur goldgelben Färbung. Nun setzte ich bis zur Neutralisation Kalkmilch hinzu, filtrierte und erhitzte das Filtrat solange auf dem Wasserbade, bis das gebildete Ca-Galaktat sich krystallinisch abschied. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser wird das Brom vollständig entfernt und man erhält ein sehr reines, farbloses Produkt.

Das galaktonsaure Calcium ist in reinem Zustande in kaltem Wasser fast unlöslich und selbst in heissem löst es sich sehr schwer auf; es bildet spröde glasglänzende Krystalle.

Die Mutterlaugen engte ich ein und versetzte dieselben bis zur Trübung mit Alkohol; durch verschiedenmaliges Wiederholen dieses Verfahrens erhielt ich das Salz in fast quantitativer Ausbeute.

Beim Trocknen im Exsikkator bei Zimmertemperatur tritt nahezu kein Wasserverlust ein.

Das bei 100° getrocknete Salz ist so hygroskopisch, dass es beim Stehenlassen im Exsikkator nach einigen Stunden an Gewicht zunimmt, wie folgender Versuch zeigt.

Ich trocknete 0,1932 gr Substanz bei 100° und der Gewichtsverlust betrug nach dem Erkalten 0,0234 gr. Nach 3stündigem Stehen im Vacuum über Chlorcalcium hatte wieder eine Gewichtszunahme stattgefunden und erst nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° und nachherigem 20 Minuten langen Stehenlassen über Schwefelsäure war wieder der nämliche Gewichtsverlust wie anfangs zu verzeichnen.

Angew. Substanz:	0,1932 gr
Nach der ersten Wägung	0,1698 gr
Nach der zweiten Wägung	0,1716 gr
Nach der dritten Wägung und mehrstündigem Erhitzen	0,1698 gr

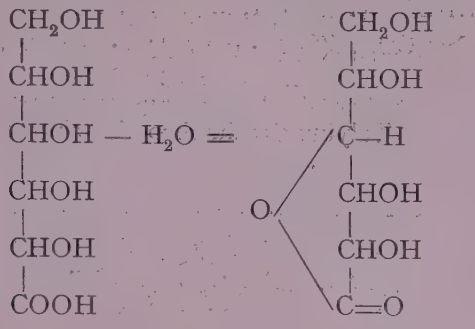
0,1932 gr Substanz gaben daher 0,0234 gr H_2O
Gef.: H_2O 12,11 %.

Die Ca-Bestimmung des wasserfreien Salzes ergab:

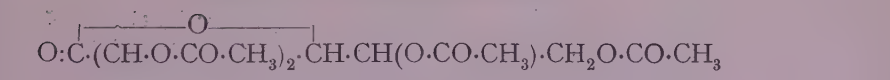
Angewandte Subst.:	0,2282 gr
Gef. Ca:	0,0249 gr
$Ca(C_6H_{11}O_7)_2 \cdot Ca$ berechnet	7,69 %;
Ca gef.	7,75 %.

Um aus dem Calciumsalz der d-Galaktonsäure die freie Säure zu erhalten, versetzte ich die wässrige Lösung desselben mit der berechneten Menge Oxalsäure in der Wärme und erhitzte noch einige Zeit auf dem Wasserbade, filtrierte dann von dem entstandenen Calciumoxalat ab und engte das Filtrat bis zur Sirupkonsistenz ein, dann liess ich im Vakuum über Schwefelsäure stehen; aber selbst nach 2 Tagen war noch keine Krystallisation bemerkbar. Erst bei

dem weiteren Eindampfen erhielt ich eine farblose, krystallinische Masse, das δ-Galaktonsäure-Lacton.



Tetraacetyl-δ-Galaktonsäurelakton.



Zu seiner Darstellung erhitzte ich einen Teil des Laktons mit 4 Teilen Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade bis zur Lösung und destillierte dann das überschüssige Anhydrid und die Essigsäure in vacuo ab. Es resultierte ein schwach gelblichbraun gefärbter gummiartiger Rückstand, der sich in Benzol vollständig löste. Nach dem Filtrieren und Verdunsten des Benzols in vacuo erhielt ich das Acetylprodukt als einen zähen durchsichtigen Gummi, der nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Die Ausbeute war eine sehr gute: 10 gr Lakton ergaben 11 gr Acetylprodukt.

Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens ergab folgendes Resultat:

1,3 gr Substanz wurden in 25 gr Benzol gelöst $p = 5{,}2$; $l = 200$ mm; $\delta^{20} = 0{,}935$; $\alpha = -0{,}826^0$

$$(\alpha)_D^{20} = -8{,}5^0.$$

1,1-p-Ditolyl-δ-Galaktohexit.

(1,1-Ditolylhexan-1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexol)

$(C_6H_5CH_3)_2C(OH) \cdot (CHOH)_4 \cdot CH_2OH.$

Zur Darstellung dieses Hexits aus dem Acetolakton und p-Tolylmagnesiumbromid sind 10 Moleküle des letzteren nötig, doch wandte ich einen Überschuss des Grignard'schen Reagens an, nämlich 14 Moleküle.

Ich löste 5 gr des Acetolaktons in 20 ccm Benzol und gab sie in ganz kleinen Portionen zu dem Grignard'schen Reagens, das sich in einem mit aufsteigendem Liebig'schen Kühler versehenen Rundkolben befand; es war aus 5,5 gr Mg, 37,5 gr p-Bromtoluol und 50 ccm Äther hergestellt worden.

Die Reaktion war eine sehr heftige, so dass ich öfter mit Eis kühlen musste. Nach beendigter Reaktion erhitzte ich noch $1^1/_2$ Stunden rückfliessend auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt unter guter äusserer Kühlung mit Eisstückchen zersetzt und dann mit der auf die Hälfte des angewandten Magnesiums berechneten Menge 25 %iger Schwefelsäure ebenfalls unter Kühlung behandelt, um die basischen Magnesiumverbindungen zu lösen. Nun schied sich der neue Hexit, da er sowohl in Wasser, als auch in Benzol und Äther schwer löslich ist, an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten als gelblichweisses Pulver ab. Die Trennung des Hexits von den beiden Flüssigkeiten ermöglichte ich im Scheidetrichter und zwar wurde die wässrige Lösung durch ein mit Wasser, die Äther-Benzol-Lösung durch ein mit Benzol angefeuchtetes Filter filtriert. Den auf den Filtern ge-

sammelten Hexit trocknete ich im Exsikkator über Schwefelsäure.

Die wässrige Salzlösung schüttelte ich mehrmals mit Essigäther aus und behandelte diesen mit frisch getrocknetem Natriumsulfat. In der filtrierten Flüssigkeit schied sich dann auf Zusatz von Petroläther der Hexit in schönen farblosen Krystallen ab.

Die Benzol-Äther-Lösung trocknete ich ebenfalls mit frisch geglühtem Natriumsulfat und überschichtete sie nach dem Filtrieren mit Petroläther, doch schied sich in derselben selbst nach fünftägigem Stehen kein Hexit ab.

Die Ausbeute aus 5 gr Acetolakton betrug 1,0 gr an rohem p-Tolylhexit, nach dem Umkrystallisieren aus Essig- und Petroläther 0,5 gr.

Zur völligen Reinigung wurde der Hexit in trockenem siedendem Essigäther gelöst und nach dem Filtrieren mit Petroläther bis zur Trübung versetzt. Er schied sich in glänzenden, weissen, halbkugelig gruppierten Nädelchen ab. Derselbe ist schwer löslich in kaltem Wasser und siedendem Benzol, leicht löst er sich in Alkohol und Essigäther in der Siedehitze, in der Kälte schwer; unlöslich ist er in Petroläther. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 194—196°.

Bei 100° getrocknet verliert er kein Krystallwasser.

Die Analyse der getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0,0921 gr Subst.: 0,224 gr CO_2 0,0616 gr H_2O

Berechnet: C 65,9 % H 7,70 %

Gefunden: C 66,32 % H 7,44 %.

Bestimmung des optischen Drehungsvermögens ergab:

a) 0,113 gr Subst. wurden in 25 ccm absol. Alkohol gelöst:

$p = 0{,}452$; $l = 200$ mm; $\delta^{20} = 0{,}79$

$\alpha = +0{,}036^0$ (Mittel aus 3 Ablesungen)

$(\alpha)_D^{20} = +50^0$.

b) 0,1305 gr Substanz wurden in 25 gr 30 %iger Essigsäure gelöst:

$p = 0{,}522$; $l = 200$ mm; $\delta^{20} = 1{,}06$

$\alpha = +0{,}66^0$ (Mittel aus drei Ablesungen).

$(\alpha)_D^{20} = +60^0$.

c) 0,184 gr Substanz wurden in 90 %iger Essigsäure gelöst:

$p = 736$; $l = 200$ mm; $\delta^{20} = 1{,}072$

$\alpha = +1{,}08^0$ (Mittel aus 3 Ablesungen).

$(\alpha)_D^{20} = +69^0$.

d) 0,113 gr Substanz wurden in 25 gr Eisessig gelöst:

$p = 0{,}452$; $l = 200$ mm; $\delta^{20} = 1{,}073$

$\alpha = 0{,}57^0$ (Mittel aus drei Ablesungen).

$(\alpha)_D^{20} = +58{,}46^0$.

Die wässrige Lösung des Hexits wird beim Kochen mit Fehling'scher Lösung nicht verändert, ebenso tritt keine Reaktion mit ammoniakalischer Silberlösung ein.

Wie schon C. Paal und Weidenkaff festgestellt haben, findet bei dem Übergang des stark links drehenden δ-Galaktolaktons über das schwach links drehende Acetolakton in den Diphenyl-δ-galaktohexit eine Umkehrung des optischen Drehungsvermögens statt und dieselbe Erscheinung sogar in erhöhtem Masse findet sich auch bei dem Ditolyl-δ-Galaktohexit.

1,1-Dibenzyl-δ-Galaktohexit.

(1,1-Dibenzylhexan-1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexol.)

$(C_6H_5CH_2)_2C(OH) \cdot (CHOH)_4 \cdot CH_2OH.$

Um diesen Körper zu erhalten, verwendete ich statt des Benzyl-Magnesiumbromids die Chlorverbindung, weil diese, aber auch erst nach fraktionierter Destillation mit Magnesium und Äther unter Zusatz von etwas metallischem Jod, schneller reagierte und auch eine bessere Ausbeute an Grignard'schem Reagens lieferte.

Im übrigen geschah die Herstellungsweise genau in derselben Art wie beim Ditolyl-Hexit.

Die Ausbeute aus 6 gr Aceto-Lakton betrug 0,72 gr an Dibenzyl-Hexit, nach dem Umkrystallisieren aus Essig und Petrol-Äther 0,5 gr.

Derselbe hat in reinem Zustande genau das Aussehen des Ditolyl-δ-Galaktohexit; die Krystalle sind in feinsten Nädelchen zu Halbkugeln gruppiert, von glänzend weissem Aussehen, die sich sehr schwer in kaltem Wasser und siedendem Benzol, leicht dagegen in Alkohol und Essigester in der Siedehitze lösen. In Petroläther sind sie vollständig unlöslich.

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 182—184°.

Bei 100° getrocknet verliert er kein Krystallwasser.

Die Verbrennungs-Analyse ergab folgendes Resultat:

0,215 gr Substanz: 0,5201 CO_2; 0,0913 H_2O.

Berechnet: C 66,30% H 7,21%

Gefunden: C 65,96% H 6,93%.

Zum Unterschied von dem Ditolyl-δ-Galaktohexit zeigte der Dibenzylhexit nur ganz schwache Rechtsdrehung nämlich nur + 1,5° in absolut alkoholischer Lösung.

0,0645 gr Subst. (getrocknet) wurden in 25 ccm absol. Alkohol gelöst.

$p = 0{,}258$ $l = 200$ mm, $\delta^{20} = 0{,}79$, $\alpha = 0{,}06°$ (drei Ablesungen)

$$(\alpha)_D^{20} = + 1{,}5°.$$

Ich versuchte auch das optische Drehungsvermögen in Essigäther zu bestimmen, was aber wegen der Schwerlöslichkeit des Hexits nicht ausgeführt werden konnte.

1,1-Diphenyl-δ-galaktohexit;

(1,1 Diphenylhexan-1, 2, 3, 4, 5, 6-hexol)

$(C_6H_5)_2C \cdot (OH) \cdot (CHOH)_4 \cdot CH_2OH.$

Diesen Körper, den C. Paal und Weidenkaff schon früher hergestellt haben, erhielt ich dadurch, dass ich auf das Grignardsche Regens, das aus 11 gr Magnesium, 74 gr Brombenzol und 110 gr Äther und etwas Jod dargestellt worden war, das in Benzol gelöste Acetolakton (10 gr) langsam einwirken liess.

Die weitere Behandlung und Isolierung geschah in derselben Weise wie bei den vorher beschriebenen Hexiten.

Der Diphenyl-δ-Galaktohexit ist in heissem Wasser und Essigäther leichter löslich als die beiden vorstehend beschriebenen anderen Hexite.

Die Ausbeute an Hexit betrug ungefähr 15 % der Theorie.

Der Schmelzpunkt lag zwischen 157—160°.

Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens ergab folgendes Resultat:

0,0802 gr Substanz wurden in 22,66 gr Essigäther gelöst.

$p = 0{,}353\ ^0/_0$ $l = 100$ mm $\delta \frac{20}{20} = 0{,}906$

$\alpha = + 0{,}49$

$[\alpha]D^{20} = 78{,}1\ ^0$.

Oxydation des 1,1 Diphenyl,δ-Galaktohexits mit $KMnO_4$.

In der Einleitung wurde darauf hingewiesen, dass bei gemässigter Oxydation der Diphenyl-δ-Galaktohexit voraussichtlich in Benzophenon und Lyxose bezw. Lyxonsäure gespalten würde und zwar sind für diese Spaltung des Hexits 2 Atome O erforderlich.

Dementsprechend wurden 0,5 gr Hexit in 15 ccm chem. reinem Aceton gelöst und dazu eine Lösung von 0,31 gr $KMnO_4$ in 50 gr Wasser portionsweise hinzugefügt und zwar so, dass immer erst nach der Entfärbung des Permanganats eine neue Menge des letzteren hinzugefügt wurde. Die Oxydation war nach ungefähr $4^1/_2$ Stunden beendet. Nach dem Abfiltrieren vom entstandenen Braunstein, wurde der Filterrückstand mehreremale mit Aceton, dann mit destilliertem Wasser gewaschen und das Filtrat der Wasserdampfdestillation unterworfen. In der Vorlage schied sich ein weisses trübes Öl ab, welches im Scheidetrichter durch Ausschütteln mit Äther getrennt wurde.

Nach dem Verdunsten des Äthers war ganz deutlicher Geruch nach Benzophenon bemerkbar. Das Öl wurde nun in Alkohol gelöst, mit überschüssigem Phenylhydrazin versetzt und einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich

das Hydrazon von der Zusammensetzung $(C_6H_5)_2 CN_2HC_6H_5$ als Krystallmasse aus.

Durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol erhielt ich farblose glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 137°. Dieselben waren im Wasser unlöslich, ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol, in kaltem fast unlöslich.

Die wässrigen Auszüge, die das Oxydationsprodukt als Kaliumsalz enthielten, engte ich langsam auf dem Wasserbade ein; dabei entstand eine gelblichbraune stechend riechende Flüssigkeit, die beim weiteren Einengen und nachherigem Evacuieren eine gummiartige Konsistenz annahm und nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. An der Luft trat sofort Verflüssigung ein. Ich versuchte nun das Bleisalz dieser Substanz herzustellen und erhielt auch auf Zusatz von Bleiacetat eine weisse Fällung. Ich filtrierte und nach mehrmaligem Waschen schlemmte ich den Niederschlag mit Wasser an und leitete Schwefelwasserstoff ein, wobei sich das gebildete Schwefelblei in schwarzen Flocken quantitativ abschied.

Bei dem Einengen des Filtrates erhielt ich unter Gasentwicklung eine gelbe harzige Masse, die absolut nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Ganz auf die nämliche Art hatte ich ein Silbersalz herzustellen versucht, doch schon während der Herstellung trat Reduktion und Ausscheidung von Silber ein.

Ich machte noch die verschiedensten Versuche, auch mit einer zur Bildung der eventuell in Betracht kommenden Trioxyglutarsäure berechneten Menge $KMnO_4$, doch dabei entstanden neben Benzophenon nach dem Einengen der Oxydationsflüssigkeit ebenfalls

wieder harzige Produkte neben etwas krystallinischem Salz, das aber wegen seiner geringen Menge nicht näher untersucht werden konnte.

Oxydationsversuch mit Bromwasser.

0,5 gr 1,1 Diphenyl-δ-Galaktohexit wurden in heissem Wasser gelöst und der abgekühlten Lösung Bromwasser zugegeben; dabei entstand sofort eine Trübung und nach einigen Stunden hatten sich gelbliche krystallinische Körnchen abgeschieden, die nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol umkrystallisiert einen Schmelzpunkt von 134—139° zeigten; eine Lösung mit Na_2CO_3 konnte nicht erreicht werden. Infolge der geringen Menge Galaktohexit, die mir zur Verfügung standen, war mir eine nähere Untersuchung nicht möglich.

Oxydationsversuch mit Hydroperoxyd.

Die wässrige Hexitlösung wurde in der Wärme auf dem Wasserbade mit zwei Tropfen Wasserstoffsuperoxyd behandelt; beim Eindampfen schied sich der Hexit infolge seiner Schwerlöslichkeit in Wasser wieder aus und erst nach Zusatz von noch drei Tropfen H_2O_2 unterblieb die Ausscheidung von Hexit. Die Lösung wurde nun bis ungefähr zur Hälfte eingedampft, wobei das Auftreten von kleinen Gasblasen beobachtet wurde. Beim weiteren Eindampfen färbte sich die Oxydationsflüssigkeit bräunlich und gleichzeitig konnte man einen stechenden Geruch bemerken; nach dem Erkalten und Stehenlassen im Vacuum entstand eine harzige Masse, die an der Luft wieder flüssig wurde; beim Zufliessenlassen von etwas destilliertem Wasser entstand eine weisse Trübung.

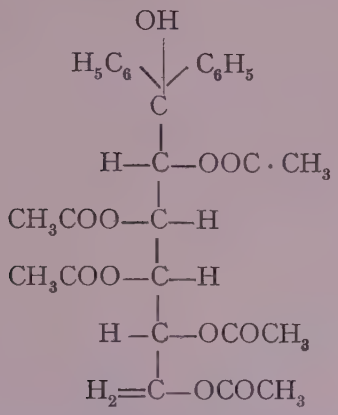
Bei der Darstellung des Bleisalzes wurde genau so verfahren, wie schon beschrieben; dasselbe wurde wieder im aufgeschlämmten Zustande mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat nach dem Einengen auf dem Wasserbade im Vacuum verdunstet. Es entstand wieder eine braune harzige Masse, die nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Ein Löslichkeitsversuch in Wasser zeigte, dass nur ein Teil löslich war.

Acetylierung des Diphenyl-δ-Galaktohexits in Pyridin.

0,5 gr Hexit wurden in 20 ccm reinem Pyridin gelöst und mit der auf 6 Hydroxylgruppen berechneten Menge (0,70 gr) Acetylchlorid tropfenweise versetzt und unter Abkühlen ungefähr $^1/_2$ Stunde kräftig geschüttelt; dann wurde mit verdünnter Salzsäure bis zum Verschwinden des Pyridin-Geruches versetzt und mit Wasser das gebildete salzsaure Pyridin in Lösung gebracht. Das Acetylprodukt hatte sich dabei in Gestalt einer ziemlich festen krystallinischen Masse abgeschieden. Ich filtrierte davon ab und löste dasselbe nach dem Trocknen in heissem absoluten Alkohol. Durch vorsichtiges Zugeben von Wasser schied sich der Körper in schönen weissen Krystallnädelchen ab, die nach zweimaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 151° besassen. Das Filtrat schüttelte ich mit Äther aus und liess die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit frisch geglühtem Natriumsulfat in vacuo verdunsten, wobei dieselben Krystalle restierten.

Der acetylierte Hexit ist ziemlich leicht löslich in heissem Benzol, Alkohol und heissem Essigäther, schwer in kaltem Wasser und unlöslich in Petroläther.

Die Analyse der getrockneten Substanz ergab auf eine Pentacetylverbindung stimmende Werte:



Angew. 0,2114 gr Subst. = 0,4762 gr CO_2; 0,1179 H_2O;

Berechnet: C 61,7 % H 5,88 %

Gefunden: C 61,44 % H 6,09 %.

Bei 100° verliert die Verbindung 2,5 % Wasser.

0,3625 gr Subst. verlieren 0,0092 gr H_2O.

Bestimmung der optischen Drehung:

0,2494 gr Subst. wurden in 36,3712 gr absolutem Alkohol gelöst.

$p = 0{,}686$; $l = 200$ mm; $\delta^{20} = 0{,}79$

$\alpha + 0{,}16°$ (Mittel aus drei Ablesungen)

$(\alpha)_D^{20} = + 14{,}8.$

Benzoylierung des 1,1 Diphenyl-δ-Galaktohexits.

Dibenzoyl-1,1 Diphenyl-δ-Galaktohexit.

$(C_6H_5)_2 \cdot COH \cdot C_5H_6O_5(COCH_3)_2$.

Wie eingangs erwähnt, gelingt die Darstellung eines dibenzoylierten Hexits nach drei verschiedenen Methoden.

1) Durch Einwirkung des Benzoylchlorids auf die Lösung des Hexits in Pyridin.

2) Durch abwechselnde Behandlung der Lösung des Hexits in wässrigem Aceton mittels Benzoylchlorid und Natronlauge.

3) Durch Erhitzen des Hexits mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid.

I. Benzoylierung des Hexits in Pyridin!

0,3 gr Hexit wurden in Pyridin gelöst und mit 0,5 gr Benzoylchlorid tropfenweise versetzt und ungefähr eine Viertelstunde unter ständigem Abkühlen kräftig geschüttelt; dann wurde verdünnte Salzsäure bis zum Verschwinden des Pyridingeruches zugegeben und hierauf mit Wasser verdünnt, bis alles entstandene salzsaure Pyridin gelöst war. Die entstandene weisse zähe Abscheidung wurde mit Äther im Scheidetrichter von der wässrigen Pyridinsalz-Lösung getrennt. Beim Verdunstenlassen in einer Glasschale blieb eine gelblich weisse zum Teil krystallinische Masse zurück, die nun in absolutem Alkohol gelöst und filtriert, nach dem Verdunsten krystallinisch war. Der Schmelzpunkt betrug 125—132°.

Nach dem nochmaligen Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol zeigte die Benzoylverbindung den Schmelzpunkt 172—173°.

II. Benzoylierungsversuch in Aceton.

0,3 gr Hexit wurden in Aceton gelöst, dann unter Kühlung mit Benzoylchlorid versetzt und hierauf mit Natronlauge behandelt, das entstandene Benzoylprodukt mit Äther extrahiert; nach dem Trocknen aus Benzol und Petroläther umkrystallisiert; es entstand dabei zwar eine Trübung, jedoch trat keine Krystalli-

sation ein, erst beim Verdunstenlassen im offenen Schälchen entstand eine gummiartige gelblichbraune Masse, die im Vacuum getrocknet wird.

Nach dem Trocknen zeigte sie glasartige Beschaffenheit und konnte mit dem Glasstab verrieben werden. Beim Behandeln mit Petroläther löste sich ein kleiner Teil derselben; der getrocknete Rückstand wurde mehrmals aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert und so erhielt ich das Benzoylprodukt in schönen kleinen konzentrischen Nadeln, vom Schmelzpunkt 172^0—173^0.

III. Benzoylierungsversuche mit Benzoesäureanhydrid.

Bei diesem Versuche erhitzte ich 0,2 gr Hexit, nachdem ich denselben in einem Proberöhrchen mit 0,6 gr Benzoesäureanhydrid vermischt hatte, im Paraffinbad auf 100—110^0. Die entstandene Schmelze wurde zunächst in Benzol gelöst und mit Petroläther bis zur Trübung versetzt.

Nach kurzer Zeit schon begann die Krystallisation; die erhaltenen Krystalle wurden zur vollständigen Reinigung noch einige Male aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert. Ich erhielt schöne weisse Krystallnädelchen, die sich in Alkohol, und Benzol leicht, sehr schwer in Wasser, Petroläther gar nicht lösen.

Ich vereinigte nun die Ausbeuten der benzoylierten Hexite und krystallisierte dieselben nochmals aus Alkohol und Wasser um.

Schmelzpunkt 172^0—173^0.

Die Verbrennungsanalyse ergab:

$C_{30}H_{30}O_8$ 0,121 gr Substanz = 0,313 CO_2;
0,0582 H_2O;

Berechnet; 70,8 % C; 5,80 % H;
Gefunden: 70,55 % C; 5,38 % H;

Bestimmung des optischen Drehungsvermögens in alkoholischer Lösung:

0,07 Substanz (wasserfrei) wurden in 15 gr absol. Alkohol gelöst.

p = 0,468, l = 200 mm α = + 0,48° (Mittel
d = 0,79 aus 3 Ablesungen)
αD = + 68,5°.

Anhydrierungsversuche mit verdünnten Mineralsäuren.

1 gr Diphenyl-δ-Galaktohexit wurde in 20 gr warmem Wasser gelöst und mit 3 Tropfen conc. Salpetersäure fünf Minuten lang gekocht, wobei eine starke Trübung der Lösung eintrat. Nach dem Einengen auf dem Wasserbade bis ungefähr zur Hälfte schied sich ein Teil des Anhydroderivates in verwachsenen quadratischen Tafeln ab, die nach dem Trocknen im Exiccator einen Schmelzpunkt zwischen 75—92° zeigten.

Die Mutterlaugen engte ich nach dem Neutralisieren mit NH_3 weiter ein und ich erhielt nach dem Erkalten und mehrmaligem Waschen mit kaltem Wasser nach dem Trocknen ebendenselben Körper.

Eben dasselbe Reaktionsprodukt erhielt ich beim Behandeln des Hexits mit stark verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure.

Sehr merkwürdig war, dass auf Zusatz von absolutem Äther zu der mit den erwähnten Säuren behandelten und erkalteten Hexitlösung die Ausscheidung des Anhydroderivates eine viel raschere und

intensivere war, als beim blossen Stehenlassen nach dem Eindampfen.

Trotz mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser zeigte der Körper immer einen zwischen 75—92° schwankenden Schmelzpunkt. Ich trocknete nun denselben zuerst bei 70—80°, wobei absolut keine Gewichtsdifferenz eintrat und dann bei 105° bis zur Gewichtskonstanz, wobei ein Wasserverlust von 18,7 % stattgefunden hatte. Dabei war der Anhydrohexit zu einem durchsichtigen, spröden Glas zusammen geschmolzen und zeigte einen Schmelzpunkt zwischen 108—111°.

Nach dem Umkrystallisieren mit heissem Wasser erhielt ich denselben wieder in schönen verwachsenen Krystallen, die wieder den Schmelzpunkt 75—92° besassen.

Die Verbrennungsanalyse des bei 105° getrockneten Anhydro-Hexits ergab:

Angew. Subst. 0,1459 gr = 0,3655 gr CO_2; 0,0855 gr H_2O

$C_{18}H_{20}O_5$

Gef. 68,32 % C; 6,55 % H;
Ber. 68,36 % C; 6,32 % H;

Die Bestimmung der optischen Drehung des bei 105° getrockneten Anhydro-Hexits ergab:

0,534 gr Subst. wurden in 25 ccm Wasser gelöst.
$p = 2{,}136$; $l = 100$ mm; $d^{20} = 1{,}0$
$\alpha = -1{,}79$
$(\alpha)D^{20} = -83{,}8°$.

Die optische Drehung des nicht getrockneten Derivates ergab:

0,244 gr. Subst. wurden in 25 ccm Wasser gelöst:
$p = 0{,}976$; $l = 100$ mm; $d^{20} = 1{,}0$
$\alpha = -1{,}06$
$(\alpha)D^{20} = -109°$.

Die relativ schwere Löslichkeit der Substanz in Wasser uud das Ergebnis der Verbrennungsanalyse weisen wieder darauf hin, dass in der Verbindung auch kein einfaches Spaltungsprodukt des Hexits vorliegen konnte, sondern dass in ihr noch das ursprüngliche Skelett des Hexits enthalten sein musste und dieser durch die dehydratisierende Wirkung der Mineralsäuren in ein Anhydroderivat übergeführt worden war.

II. Katalytische Reduktion der Fette.

Einleitung.

Die Erklärung des Vorgangs der Katalyse hat den Forschern der früheren Jahrzehnte viele Schwierigkeiten bereitet und auch jetzt ist man sich über den eigentlichen Verlauf dieser Erscheinung noch nicht ganz einig. Schon im Jahre 1828 bemerkten Thénard und Dulong[1]), dass viele Metalle, ja sogar Bimstein, Kohle und Gold das Vermögen hatten, bei hohen Temperaturen durch ihre Gegenwart die Vereinigung von Gasen zu befördern. Faraday studierte diese Erscheinung und beobachtete, dass chemische Vorgänge bei Anwesenheit von Gold, Platin und Palladium in lebhafter Reaktion zu Tage treten. Seine Erklärung kommt der jetzigen Auffassung sehr nahe. 1834 entwickelte E. Mitscherlich den Begriff der Kontaktwirkungen an der Hand seines klassisch gewordenen Versuchs zur Ätherbildung. Aber dies war auch nur ein klassifikatorischer Versuch, dem eine nähere Erklärung nicht angeschlossen ist.

Berzelius gelang es, alle diese Erscheinungen zusammenzufassen und in Beziehung zu bringen; auch war er es, der den Namen »katalytische Kraft« geschaffen hat. Er definiert den Vorgang folgender-

1) Annal. de chimie et de phys. 23. 440.

massen: die katalytische Kraft scheint darin zu bestehen, dass Körper durch ihre blosse Gegenwart und nicht durch ihre Verwandtschaft die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandschaften zu erwecken vermögen, so dass zufolge derselben in einem zusammengesetzten Körper die Elemente sich in solchen anderen Verhältnissen ordnen, durch welche eine grössere elektrochemische Neutralisation hervorgebracht wird.«

Lange Zeit darnach wurde durch die Arbeiten von Berthelot, Ostwald und Arrhenius die Bedeutung der Reaktionsgeschwindigkeit für die Aufklärung chemischer Vorgänge erkannt und so konnte Ostwald 1894[1]) seine klassische Definition für die Katalyse geben: »Katalyse ist die Beschleunigung (event. auch negative) eines langsam verlaufenden chemischen Prozesses durch die Gegenwart eines fremden Stoffes.«

Bach und Loew[2]) arbeiteten mit fein verteiltem sog. Platin- und Palladiummohr als Katalysatoren.

Nachdem es jedoch C. Paal[3]) gelungen war, mit Hilfe der von ihm zuerst dargestellten Protalbin- und Lysalbinsäure hochprozentige kolloidale Metalle in fester haltbarer Form herzustellen, lag die Vermutung nahe, dass diese in Lösung noch viel feiner verteilten Metalle auch eine grössere katalytische Wirkung ausüben würden.

C. Paal zeigte auch, dass sein kolloidales Palladium in höherem Grade wie das Bach'sche Palladiummohr im Stande ist, Wasserstoff aufzunehmen,

1) Ostwald, Naturw. Rundschau 16, 42, 43 (1901).
2) Ber. chem. Ges. XXIII, 289 (1890).
3) » » » XXXV, 2224, 2236 (1902).

so colloidalen Palladiumwasserstoff zu bilden und dadurch den Wasserstoff zu aktivieren. Es ist ihm auf diese Weise gelungen, mannigfaltige Körper zu reduzieren. C. Paal im Verein mit Amberger und Gerum fanden, dass die NO_2-Gruppe und die doppelte Kohlenstoffbindung C = C leicht und glatt hydriert werden, wie z. B. bei Zimmtsäure und Zimmtsäureester, schwerer bei Fumar- und Maleinsäure [1]).

Die Aldehydgruppe $C\begin{matrix}H\\O\end{matrix}$ wird leicht reduziert beim Benzaldehyd, sehr schwer dagegen bei den Zuckerarten. — C ≡ N [2]) geht in $-CH_2-NH_2$ über im Benzonitril, schwieriger gelang eine Reduktion bei Äthylencyanid und Mandelsäurenitril.

In der vorliegenden Arbeit war mir nun von Herrn Professor C. Paal die Aufgabe gestellt, die ungesättigte Ölsäure und Gemische von Glyceriden gesättigter und ungesättigter, aliphatischer Säuren, wie sie in pflanzlichen und tierischen Fetten vorliegen, in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Reduktion der Ölsäure.

Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, wird durch die gebräuchlichen Reduktionsmittel gar nicht oder nur schwierig reduziert. Nur durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 200° lässt sie sich in die gesättigte Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ überführen. Wie in neuerer Zeit gefunden wurde, gelingt diese Umwandlung auch durch kathodische Hydrierung [3]) unter Anwendung platinierter oder

---

1) Ber. chem. Ges. XXXXI, 2273 (1908).

2) » » » XXXXII, 1553 (1909).

3) Boehringer, D.R.P. 187788 und 189322; Chem. Zentralblatt 1907, II. 1287; 1908 I. 185.

mit Palladiumschwarz präparierter Kathoden, doch scheinen der Verlauf des Prozesses und die Ausbeuten an Stearinsäure nach Versuchen von J. Petersen[1]) und S. Fokin[2]), welche Kathoden aus verschiedenen Metallen verwendeten, sehr von den Versuchsbedingungen abhängig zu sein. Ferner erhielt S. Fokin[3]) durch Einleiten von Wasserstoff in eine mit Palladium- oder Platinschwarz versetzte ätherische Lösung von Ölsäure bis zu 90 % Ausbeute an roher Stearinsäure. In neuester Zeit wendete auch R. Willstätter[4]) dieses Verfahren mit sehr gutem Erfolg zur Reduktion einer Anzahl ungesättigter Verbindungen, u. a. auch des Ölsäureesters an. Er benutzte dazu ein nach der Methode von O. Loew[5]) dargestelltes Platinschwarz, dessen grosse Wirksamkeit offenbar auf die Anwesenheit von festem Platinhydrosol in dem Präparat zurückzuführen sein dürfte, denn Loew gibt an, dass der Platinschwarzniederschlag, nachdem die Elektrolyte ausgewaschen sind, auf weiteren Zusatz von Wasser als »tiefschwarze Flüssigkeit« durch das Filter geht.

Unter Anwendung des nach dem Verfahren von Paal und Amberger[6]) dargestellten kolloidalen Palladiums, lässt sich Ölsäure, ebenso wie die einfacher konstituierten, ungesättigten Säuren (s. die Arbeit von C. Paal und Josef Gerum l. c.)

1) Chem. Zentralbl. 1905 II. 304.

2) Chem. Zentralbl. 1906, II. 758.

3) l. c. und Chem. Zentralbl. 1907, I, 324; II, 1324.

4) Ber. d. d. chem. Ges. XXXXI, 1475 (1908).

5) Ber. chem. Ges. XXIII, 289 (1890).

6) Ber. chem. Ges. XXXVII, 124 (1904); XXXVIII, 1398 (1905).

bei gewöhnlicher Temperatur reduzieren und liefert dabei in guter Ausbeute Stearinsäure.

Zur Ausführung dieses Versuches verwandte ich eine Winkler-Hempel'sche Gasbürette, die ich mit chemisch reinem Wasserstoff gefüllt hatte. Die Füllung geschah in folgender Weise:

Der Wasserstoff wurde aus chemisch reinem Zink und Salzsäure im Kipp'schen Apparat entwickelt und durch drei Waschflaschen geleitet, die mit Silbernitrat-Kaliumpermanganatlösung und mit verdünnter Natronlauge gefüllt waren. An der letzten Waschflasche befand sich ein Kautschukschlauch, der, nachdem die Luft vollständig aus dem Apparat verdrängt war, durch einen Quetschhahn abgeklemmt wurde, das obere Ende der Gasbürette war mit einem kurzen Schlauch überzogen, an dem sich eine zweimal rechtwinklig gebogene Glaskapillare befand. Durch Heben des Quecksilber enthaltenden Niveaurohres und Öffnen der Hähne wurde die Bürette vollständig mit Quecksilber gefüllt. Um alle Luft zu verdrängen, wurde durch weiteres Heben auch die Kapillare vollständig mit Quecksilber gefüllt; dann der obere Hahn der Bürette geschlossen. Auch die Mündung des abgeklemmten Kautschukschlauches wurde mit Quecksilber gefüllt und dann verband ich ihn mit der mit Quecksilber angefüllten Glaskapillare. Nun entfernte ich den Quetschhahn, öffnete den oberen Hahn der Bürette, senkte das Niveaurohr und liess Wasserstoff eintreten. Wenn genügend Gas eingesaugt war, schloss ich den oberen Hahn der Bürette, entfernte die Verbindung mit dem Gasentwicklungsapparat und las das Gasvolumen ab. Gleichzeitig notierte ich Temperatur und Barometerstand. Die wässrige kolloidale Palladiumlösung mischte

ich mit der zu reduzierenden Flüssigkeit und brachte sie dann mittels eines kleinen Trichters, der durch ein Stückchen Kautschukschlauch mit dem oberen Ende der Bürette verbunden wurde, nachdem durch Senken des Niveaurohres in der Gasbürette ein Vacuum erzeugt war, durch Öffnen des oberen Hahnes in dieselbe. Das Einsaugen dieser Flüssigkeit musste sehr sorgsam gemacht werden, denn jegliches Eindringen von Luft verhinderte eine richtige Kontrolle des zur Reduktion verbrauchten Wasserstoffs. Bevor die letzten Tropfen der Lösung eingesaugt sind, schliesst man den Büretthahn, spült mit einer gemessenen Menge Wasser nach und saugt auch diese bis auf einige Tropfen ein.

Nun las ich das Gasvolumen ab; das Ablesen geschah in der Weise, dass der Meniscus der Quecksilbersäule im Niveaurohr in gleicher Höhe mit dem in der Messröhre sich befand.

Nun schloss ich den unteren Hahn der Gasbürette, und brachte diese in eine horizontale Lage, die nur bei den verschiedenen Ablesungen eine Veränderung erlitt. Die Versuche wurden solange fortgesetzt, bis die Reduktion vollständig beendet war.

Bei den späteren Versuchen, die Fette zu reduzieren, verband ich die Winkler-Hempel-Bürette mit dem von C. Paal und Gerum[1]) beschriebenen Schüttelrohr, um eine Beschleunigung der Reduktion zu erzielen.

Nach dem Füllen der Bürette und des Schüttelrohres mit Wasserstoff und nachdem ich die beiden

---

1) Ber. chem. Ges. XXXXI, 813 (1908).

mit einander verbunden hatte, brachte ich die Fett-Palladium-Mischung unter Vermeidung jeglichen Luftzutrittes in die Schüttelröhre durch Einsaugen.

Um die Reaktionsflüssigkeit in steter Bewegung zu halten, verband ich die beiden seitlich angesetzten Gaszuleitungsröhren des Schüttelrohres an den oberen Enden mittels Faden oder Draht mit einer Hugershoff'schen Schüttelvorrichtung, wodurch das Schüttelrohr in gleichmässige schaukelnde Bewegung gebracht und gleichzeitig nach Bedarf in warmes Wasser eingetaucht werden konnte. Nach dem Verbrauch des Gasbüretteninhaltes, füllte ich von Neuem mit Wasserstoff; auf diese Weise konnte die Menge des Wasserstoffs genau bestimmt werden.

Versuch I.

Da das Natriumsalz der Ölsäure in Wasser schwer löslich ist, wandte ich für die Reduktion das leichter lösliche Kaliumsalz an. 0,5 gr reine Ölsäure (v. C. A. F. Kahlbaum bezogen) wurde mit der berechneten Menge N-Kalilauge in das Salz übergeführt und die Lösung mit Wasser auf 10 ccm verdünnt. Als Katalysator diente bei diesen und allen folgenden Versuchen ein Palladiumpräparat mit 61,16 % Pd-Hydrosol.

Zur Lösung des ölsauren Kalis wurde 0,081 g des Palladiumpräparates (= 0,05 g Pd), in 8 ccm Wasser gelöst, gegeben, die Mischung in die 67 ccm Wasserstoff (18,5°, 733 mm) enthaltende Gasbürette[1]) eingesaugt und von Zeit zu Zeit der absorbierte Wasserstoff abgelesen.

Zeit in Minuten: 5, 10, 20, 32, 87, 147, 207, 327, 387, 627, 867.

1) Ber. chem. Ges. XXXXI, 805 (1908).

Absorb H in ccm: 2,2; 4; 6,8; 16,5; 19,8; 21,6; 26,8; 32,6; 34,4; 38,2; 40,6.

Das Wasserstoffvolum am Beginn des Versuches betrug 59,05 ccm (0° 760 mm) am Ende desselben 24,4 ccm (17°, 722 mm) = 23,05 ccm (0°, 760 mm), so dass also 36 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) verbraucht worden sind. Es wurde dann nochmals Wasserstoff in die Bürette eingefüllt, in 5 Stunden aber nur mehr 1,2 ccm (0°, 760 mm) davon absorbiert. Die Gesamtmenge des aufgenommenen Wasserstoffs beträgt somit 37,2 ccm.

0,5 g Ölsäure erfordern theoretisch 39,4 ccm H. Es sind demnach 94 % der theoretischen Menge an Wasserstoff katalytisch auf die Ölsäure übertragen worden.

Während der Reduktion wurde die Seifenlösung mit zunehmender Bildung des stearinsauren Kalis immer dickflüssiger. Ich spülte sie mit Wasser aus der Gasbürette heraus, erwärmte, um sie dünnflüssig zu machen, und säuerte mit verdünnter Schwefelsäure an, wodurch die Stearinsäure und die Adsorptionsverbindung des Palladiumhydrosols mit freier Protalbinsäure in durch Palladium schwarz gefärbten, krystallinischen Massen ausfallen, die nach dem Abfiltrieren und Auswaschen getrocknet und dann mit Chloroform, das nur die Stearinsäure löst, mehrmals ausgekocht wurden.

Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb das Reduktionsprodukt als spröde, weisse, strahlig-krystallinische Masse, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol bei 65—67° schmolz. Ihre Menge betrug 0,446 g. Nach der

2. Krystallisation zeigte die Substanz den Schmp. 69,2° der reinen Stearinsäure.

Versuch II.

Es kamen 2 g Ölsäure als Kaliumsalz und wieder 0,081 g kolloidales Palladium (= 0,05 g Pd), zusammen in 22 ccm Wasser gelöst, in das mit der Gasbürette verbundene und mit Wasserstoff gefüllte »Schüttelrohr«, welches während des Versuches mit Hilfe der schon beschriebenen Schüttelvorrichtung (l. c.) in regelmässige Bewegung gesetzt wurde. Die Adsorption des Wasserstoffs wurde an der Gasbürette abgelesen.

Zu Beginn des Versuchs war die Adsorption infolge der durch Schütteln vergrösserten adsorbierenden Flüssigkeitsoberfläche eine sehr lebhafte, wie aus folgenden Daten ersichtlich ist.

Das Anfangsvolumen in der Bürette betrug 86 ccm H (15°, 729 mm)

Zeit in Minuten: 4, 6, 9, 12, 15, 21, 30, 43,
Absorb. H in ccm 12,4. 27,4. 38,4. 44. 48,8. 58,4. 69,8. 78.

In der Bürette waren noch 8 ccm H (15°, 729 mm) vorhanden. Es waren somit 78 ccm = 69,45 ccm H (0°, 760 mm) verbraucht worden. Die Bürette füllte ich dann wieder mit Gas, worauf innerhalb $2^1/_2$ Stunden noch 21 ccm (unkorr.) aufgenommen wurden. Dann trat plötzlich Ausflockung des Kolloids und damit Stillstand der Adsorption ein. Ich liess daher noch 0,05 g kolloidales Palladium (= 0,039 Pd), in 5 ccm Wasser gelöst, in das Schüttelrohr eintreten, worauf innerhalb 12 Stunden eine weitere Abnahme des Gasvolumens um 38 ccm (unkorr.) stattfand. Dann trat wieder Ausflockung des Palladiums ein,

worauf der Versuch abgebrochen wurde. Die 21 + 38 ccm H betrugen, auf Normalvolumina reduziert, 44,1 ccm, somit im ganzen 113,55 ccm Wasserstoff, während zur Vollendung des Prozesses theoretisch 157,6 ccm erforderlich gewesen wären. Das Reduktionsprodukt isolierten wir in der bei Versuch I angegebenen Weise. Es wog nach der ersten Krystallisation 1,7 g. Die Ausbeute an reiner Stearinsäure vom Schmp. 69,2 betrug ca. 60 % der Theorie. Für die Analyse wurde die Substanz zuerst in vacuo, dann bei 90—95° getrocknet.

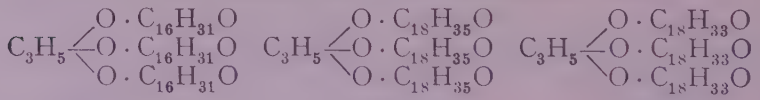
0,2444 g Sbst.: 0,68 g CO_2, 0,2793 H_2O

$C_{18}H_{36}O_2$ Ber. C 76,05, H 12,68.

Gef. C 75,88, H 12,69.

Die Reduktion der Fette.

Die Fette tierischen und pflanzlichen Ursprungs sind bekanntlich Gemische von Glycerinestern gesättigter und ungesättigter Fettsäuren; manche enthalten dazu auch noch die Glycerinester ungesättigter Oxyfettsäuren. Die hauptsächlichsten Triglyceride sind:



Tripalmitin Tristearin Triolein.

Das Triolein ist eine bei 6° erstarrende ölige Flüssigkeit, das Tripalmitin krystallisiert in glänzenden bei 63° schmelzenden, das Tristearin in ebenfalls glänzenden bei 67° schmelzenden Blättchen. Je nach dem Verhältnisse des flüssigen Trioleins zu dem festen Tripalmitin und Tristearin unterscheidet man zwischen flüssigen Ölen und festen Fetten. Diese letzteren teilt man wieder in halbweiche, streichbare Fette und in feste Fette oder Talge ein.

Die flüssigen Öle teilt man ebenfalls in zwei Gruppen, nämlich in trocknende und nicht trocknende Öle.

Die trocknenden Öle, wie Leinöl, Hanföl, Crotonöl, Ricinusöl etc. nehmen, wenn sie an der Luft dünn ausgebreitet werden, leicht Sauerstoff auf und trocknen ein. Sie enthalten hauptsächlich ungesättigte Säuren vom Typus $C_{18}H_{32}O_2$ und $C_{18}H_{30}O_2$. Sehr charakteristisch ist, dass sie mit salpetriger Säure kein Elaïdin geben.

Die nicht trocknenden Öle enthalten hauptsächlich Olein, und geben daher die sog. Elaïdinprobe.

Das Mischungsverhältnis, in welchem sich die Glycerinester in den einzelnen Fetten finden, schwankt innerhalb gewisser Grenzen. Alle Fette ohne Ausnahme enthalten neben den Glyceriden der gesättigten auch solche der ungesättigten Fettsäuren. Die ungesättigten Fettsäuren unterscheiden sich von denen der gesättigten Reihe dadurch, dass sie leicht 2, 4 bezw. auch 6 Atome Chlor, Brom und Jod aufnehmen, um in gesättigte Säuren überzugehen. Eingehende Untersuchungen aus neuerer Zeit haben übrigens ergeben, dass neben den normalen Triglyceriden auch sogenannte gemischte Glyceride als Bestandteile der Fette sich finden, in denen 2 verschiedene Säurereste mit einem Glycerinrest verbunden sind, so z. B. Palmitin- und Stearinsäure, oder Öl- und Palmitinsäure u. s. w. (Holde[1]).

Die Menge der in reinem Fett vorhandenen Glyceride ungesättigter Fettsäuren wird auf Grund

---

1) Chem. Centralbl. 1902, I 174.

ihres Additionsvermögens für Jod resp. Chlorjod bestimmt.

Die »Hübl'sche Jodzahl«, die in Prozenten die Menge des vom reinem Fett unter bestimmten Versuchsbedingungen addierten Jods angibt und die in der Nahrungsmittelchemie zur Identifizierung von Fetten und zum Nachweis ihrer Verfälschungen eine wichtige Rolle spielt, ist für die einzelnen Fette innerhalb gewisser Grenzen konstant. Je nach der Menge der in einem Fett enthaltenen Glyceride ungesättigter Säuren beträgt die Jodzahl bei den verschiedenen Fetten zwischen 8 und 180 %.

Während die Fette ihrem Gehalt an Glycerinestern ungesättigter Säuren entsprechend, mit Leichtigkeit die Halogene addieren, verhalten sie sich gegen nascierenden Wasserstoff indifferent. Die Behauptung von Tissier[1]), dass die Ölsäure durch nascierenden Wasserstoff in Stearinsäure umgewandelt bezw. reduziert werde, hat sich nach S. Freundlich und O. Rosauer[2]) nicht bewahrheitet; eine Umwandlung in besagter Weise findet nicht oder nur in untergeordnetem Masse statt.

Die Anwendung alkalischer und saurer Reduktionsmittel erscheint mit Rücksicht auf deren verseifende Wirkung ausgeschlossen. Neutrale Reduktionsmittel, wie z. B. Aluminiumamalgam sind, wie ich mich durch einen Versuch überzeugt habe, auf alkohollösliche Fette (Ricinus-Öl), auch bei wochenlanger Versuchsdauer unter zeitweiligem Zusatz von etwas Wasser, wirkungslos. Die Hydrierierung der

1) Chem. Ztg. 1899, 23, 822.
2) Chem. Ztg. 1900, 24, 566.

Fette hätte auch technische Bedeutung, falls es gelingen sollte, auf einfache und zugleich billige Weise geringwertige, flüssige Fette, deren Konsistenz durch die Glyceride der Ölsäure und noch ungesättigterer Säuren bedingt ist, zu reduzieren, wodurch diese flüssigen ungesättigten Ester in das Tristearin übergeführt würden. Solche hydrierte Fette, die ausschliesslich aus Glyceriden gesättigter Säuren bestehen, sind in der chemischen Literatur noch nicht beschrieben. Nur in der Patentliteratur ist durch Leprince und Sievecke[1]) ein Verfahren zur Hydrierung ungesättigter Fettsäuren und Fette bekannt gegeben worden, nach welchem in Anlehnung an die Methode von Sabatier und Senderens[2]), in die zu reduzierenden, im Ölbade erhitzten und mit Nickelpulver versetzten Fette Wasserstoff eingeleitet wird. Auf diese Weise soll z. B. aus Olivenöl eine talgartige Masse entstehen, doch fehlen Angaben darüber, ob die Reduktion eine vollständige ist.

Die vorstehend beschriebene Überführung der Ölsäure in Stearinsäure veranlasste mich, die Versuche auch auf die Fette auszudehnen. Ich wählte als Ausgangsmaterialien fünf pflanzliche Fette, nämlich: Baumwollsamenöl, Crotonöl, Leinöl, Olivenöl, Sesamöl und Ricinusöl; von den tierischen Fetten, Leberthran, Schweinefett, Butterfett und Oleomargarine.

Die angewandten Palladiumpräparate waren mit protalbinsaurem Natron und durch Reduktion mit Hydrazinhydrat hergestellt und enthielten 46,1 % und

1) Chem. Centralbl. 1903. I. 1199.
2) Chem. Centralbl. 1902. II. 17, 503.

61,7% Pd. Sämtliche Fette gelangten in Form wässriger Emulsionen, die ich durch Verreiben von 1 Teil Fett mit $^1/_2$ Teil arabischem Gummi und $^3/_4$ Teil Wasser herstellte, zur Anwendung. Diese Emulsionen verdünnte ich mit Wasser und vermischte sie mit den wässerigen Lösungen der festen Palladiumkolloide.

Die Emulgierung der festen Fette geschah nach vorhergehendem Schmelzen derselben in einer erwärmten Porzellanschale; je nach dem mehr oder minder guten Gelingen der Emulsionen war auch die Hydrierung eine mehr oder weniger vollständige. Mit Ausnahme von Butterfett musste ich alle Fette einer meist zweimaligen Reduktion unterwerfen, da mit zunehmender Hydrogenisation die Emulsionen grössere Fettpartikelchen abschieden und dadurch die wirksame Oberfläche verkleinert wurde.

Erst nach dem Erwärmen auf 50—70°, nach eingetretener Verflüssigung der Emulsionströpfchen ging die Reduktion wieder weiter.

Eigentümlich war die Beobachtung, dass für die Hydrierung sämtlicher Fette ein ganz bedeutender Mehrverbrauch von Wasserstoff nötig war, als die Berechnung auf Grund der Jodzahl der ursprünglichen Fette ergab. Ich nahm zuerst an, dass diese Erscheinung auf einem Entweichen des Wasserstoffes aus dem Schüttelrohr beruhen müsse, jedoch ich konnte wiederholt nachweisen, dass der Apparat vollständig dicht war, dadurch, dass ich denselben nur mit Wasserstoff gefüllt bei den gleichen Temperaturen und dem nämlichen Druck einer Probe unterwarf. Es konnte dabei eine Abnahme des Gasvolumens in keinem Falle beobachtet werden. Es ist also anzu-

nehmen, dass neben der Reduktion der ungesättigten Glyceride auch eine Hydrierung der Oxyfettsäureglyceride zu Fettsäureglyceriden oder eine Spaltung der Glyceride in Aldehyd und Alkokol etc. stattfindet.

Die durch die Reduktion bewirkte Umwandlung der in den Fetten enthaltenen Glyceride der ungesättigten Fettsäuren in solche der gesättigten Säuren führte zu einer tiefgreifenden Veränderung der physikalischen Eigenschaften der neuen Produkte. Dieselben waren sämtlich talgartige, hochschmelzende, pulverisierbare Massen geworden.

Bei sämtlichen Fetten gelang nur ausnahmsweise eine vollständige Hydrogenisation bis zur Jodzahl Null. Erst bei einer nochmaligen Reduktion der partiell hydrierten Fette konnte die Reduktion vollständig beendet werden. Ich stellte dabei fest, dass nicht nur die ungesättigten Fettsäure-Glycerinester, sondern auch andere unverseifbare Begleitstoffe der Fette eine Änderung erlitten.

Leberthran z. B. zeigte nach der Reduktion, die charakteristischen Farbenreaktionen (von Lipochromen herrührend) nicht mehr. Ebenso beobachtete ich beim Sesamöl und Baumwollsamenöl, dass ersteres nach der Reduktion die Baudouinsche Reaktion nur mehr ganz schwach, letzteres die Becchische Probe und die Halphen-Reaktion überhaupt nicht mehr zeigte.

Das Crotonöl verlor vollständig seine Giftigkeit. Diese reduzierten Fette zeigen zum Unterschied von den gewöhnlichen ausserordentliche Beständigkeit und werden nach jahrelanger Aufbewahrung nicht ranzig.

I. Pflanzliche Fette.

Ricinusöl (Jodzahl 82,5.)

Von den in diesem Pflanzenfett als Glyceride enthaltenen Säuren sind mit Sicherheit Ölsäure und eine Oxyölsäure, $C_{18}H_{34}O_3$, neben geringen Mengen Stearin- und Dioxystearinsäure nachgewiesen.

Es gehört zu den wenigen, auch in absolutem Alkohol löslichen Fetten und ich habe daher vorerst versucht, es in dieser Lösung zu reduzieren, was möglich erschien, da mein kolloidales Palladiumpräparat in konzentrierter wässriger Lösung sich weitgehend mit absolutem Alkohol verdünnen liess, ohne auszufallen, demnach nicht nur die Eigenschaften eines Hydrosols, sondern auch die eines Alkosols besass Dabei zeigte es sich, dass aus konzentrierten, alkoholischen Lösungen das Rizinusöl schon durch geringe Wasserzusätze, wie sie zum Lösen des festen Palladiumpräparates nötig waren, als Öl partiell ausgeschieden wird. Dem konnte ich durch Zusatz von etwas Äther begegnen, dessen Menge jedoch ebenfalls vorsichtig zu bemessen ist, da bei Äther-Überschuss das Palladium gefällt wird.

Versuch I.

0,5 g Ricinusöl wurden in 13 ccm absolutem Alkohol gelöst, dazu 0,081 g kolloidales Pd (= 0,05 g Pd) in 6 ccm Wasser gelöst und 6 ccm reiner Äther gegeben und in eine 49,6 ccm Wasserstoff (18°, 715 mm) = 43,96 ccm (0°,760 mm) enthaltende Gasbürette eingesaugt. Infolge der Alkohol-Äther-Wassermischung dehnte sich das Gas auf 64,8 ccm aus, worauf aber

eine stetige Abnahme des Gasvolumens durch Adsorption stattfand[1]). Um eine raschere Wasserstoff-Adsorption zu erreichen, wurde bei allen Versuchen mit der Gasbürette diese zur Vergrösserung der adsorbierenden Oberfläche in annähernd horizontale Lage gebracht.

Das Gasvolumen betrug 69,8 ccm (10°, 735 mm).

Zeit in Minuten:	3′	9′	19′	69′	209′
Adsorb. H in ccm:	4,8	16	21,8	30′	4.22

Nach Verlauf von 524 Minuten = $8^h44'$ wurde über Nacht die Bürette sich selbst überlassen. Am andern Tag betrug das Volumen 19^{ccm} (20°, 735 mm) dann wurde noch absorbiert

Zeit in Min.	10′	25′	85′
Absorb. H in ccm:	0,4	1.7,	4.6.

Nun erfolgte keine Reduktion mehr und der Versuch wurde abgebrochen.

Die Umrechnung auf Normalvolumen Wasserstoff geschah unter Zugrundelegung der Partialdrucke von Äther-Alkohol- und Wasserdampf in dem angewandten Mischungsverhältnis der 3 Lösungsmittel. So ergaben sich 14,4 ccm (0°, 735 mm) = 11,6 ccm Wasserstoff (0°. 760 mm) als Endvolumen. Das Anfangsvolumen betrug 49,6 ccm H (18°, 735 mm) = 43,96 ccm (0°, 760 mm). Es waren 32,36 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) für die Reduktion verbraucht worden. Das angewandte Ricinusöl besass die Jodzahl 84,4, aus der sich die zur Reduktion erforderliche Wasser-

1) Bei diesen und allen nachfolgenden Versuchen sind nur die Anfangs- und Endvolumina der einzelnen Adsorptionsversuche auf Normalvolumina reduziert, während die bei den einzelnen Ablesungen ermittelten Volumina von adsorbiertem H unkorrigiert angegeben sind

stoffmenge (für 1 Atom Jod 1 Atom Wasserstoff) zu 36,8 ccm berechnet.

Schon während der Reduktion hatte sich ein Teil des hydrierten Fettes an den Wänden der Gasbürette in festen, durch Palladium schwarz gefärbten Krusten abgeschieden. Nachdem die alkoholisch-ätherische Lösung aus der Bürette herausgedrückt worden war, wurden die festhaftenden Krusten durch warmes Chloroform in Lösung gebracht, die vereinigten Flüssigkeiten verdunstet, der schwarze, feste Rückstand nochmals mit Chloroform ausgekocht, das Lösungsmittel abdestilliert und der krystallinische, schwach gelb gefärbte Talg in vacuo völlig vom Chloroform befreit.

Die Ausbeute war quantitativ.

Das hydrierte Fett beginnt bei 69° zu erweichen und ist bei 77° geschmolzen. Es ist schwer löslich in heissem Alkohol, etwas leichter in Äther, leicht löslich in Chloroform und noch mehr in Schwefelkohlenstoff. Bei langsamer Ausscheidung aus Alkohol liessen sich drei verschiedene Krystallfraktionen beobachten. Die Bestimmung der Jodzahl ergab den Wert 1,9. Es hat somit eine fast vollständige Hydrierung des Fettes stattgefunden.

Versuch II.

Bei diesem Versuche wurde, ohne Zusatz von Äther, 1,0 g Ricinusöl in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst und dazu 0,081 g kolloidales Palladium (= 0,05 g Pd) in 4 ccm Wasser gegeben.

Es fand nur eine ganz geringfügige Ausscheidung von Öl statt. An Stelle der Gasbürette verwandte ich diesmal das mit dieser verbundene, mit Wasser-

stoff gefüllte Schüttelrohr, in welches die Fett-Palladiumlösung eingesaugt und dann der Schüttelapparat in Bewegung gesetzt wurde.

Anfangs verlief die Reduktion sehr rasch; innerhalb 12 Minuten war das Gasvolum von 51,2 ccm (unkorr.) auf 21,2 ccm (unkorr.) zurückgegangen, also waren bereits in dieser kurzen Zeit 30 ccm Wasserstoff (unkorr.) adsorbiert, worauf ich die Bürette wieder mit Gas füllte und mit dem Schüttelrohr verband. Die Adsorption ging nun immer langsamer vor sich, bis sie nach etwa 30 Stunden zum Stillstand kam.

Reduzierte Volumina: 80,94 ccm Wasserstoff. Im ganzen waren also 80,94 ccm Gas (0^0, 760 mm) verbraucht worden, während 1 g Ricinusöl 73,7 ccm Wasserstoff zur vollständigen Hydrierung erfordert.

Schon bald nach Beginn der Wasserstoffadsorption hatte sich ein Teil des reduzierten Fettes infolge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol in krystallinischen Körnchen und Krusten ausgeschieden, die wesentlich aus dem Glycerid der Oxystearinsäure bestehen werden, da der Glycerinester einer Oxyölsäure einen Hauptbestandteil dieses Pflanzenfettes ausmacht.

Die Isolierung des hydrierten Fettes geschah in der bei Versuch I angegebenen Weise.

Es bildet eine fast weisse, harte krystallinische Masse, die bei 77^0 sintert und bei 80^0 geschmolzen ist. Die Jodzahl betrug 0,65. Es war somit fast vollständige Hydrogenisation eingetreten.

Versuch III.

Bei dem folgenden Versuch, das Öl bis zur Jodzahl 0,0 zu reduzieren, ging ich von einem bereits

bis zur Jodzahl 15 hydrierten Öl aus, welches eine spröde, krystallinische, bei 68—71° schmelzende Masse darstellte.

2,2 g dieses Ricinusöls emulgierte ich nun in geschmolzenem Zustande, versetzte diese Emulsion mit 0,081 g koll. Palladium (= 0,05 g Pd) in wässriger Lösung und brachte sie in den Schüttelapparat.

Die Flüssigkeitsmenge betrug 34 ccm.

Die H-Adsorption betrug:

Nach 60 Min. 14 ccm.

330 » 32 »

Über Nacht stehen gelassen fand eine Adsorption von 7 ccm statt.

Nach weiteren 305 Min. 2,2 ccm.

» » 285 » 7,4 »

Am nächsten Tage erhitzte ich noch längere Zeit auf 80°, es fand jedoch keine Reduktion mehr statt. Die Menge der red. Volumina betrug 51,72 ccm H, statt der theoretischen Menge von 28,88 ccm.

Die Isolierung des Fettes geschah in der bereits bei den früheren Versuchen beschriebenen Weise. Es bildete nach dem Trocknen eine feste, spröde, leicht pulverisierbare Masse, die bei 78° weich wurde und bei 81° geschmolzen war. Sie löste sich sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und heissem Chloroform, schwer in Alkohol und Äther.

Die Jodzahlbestimmung ergab den Wert null.

Crotonöl. (Jodzahl 99,7.)

Das Crotonöl ist ein braunes bis dunkelbraunes, dickflüssiges Öl von schwachem, eigentümlichem Geruch und scharfem, schmerzhaft brennendem Geschmack.

Innerlich angewendet, wirkt es, selbst in sehr kleinen Dosen stark abführend, in grösserer Menge ruft es schmerzhafte Entzündungen der Schleimhäute hervor und kann sogar tötlich wirken.

Das Crotonöl enthält die Glyceride der Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Valerian-, Isobutter-, Essig-, Ameisen-, Methylcrotonsäure (Tiglinsäure), sowie anderer flüchtiger, der Ölsäurereihe angehörender Säuren.

Die sehr stark giftige und entzündungserregende Wirkung des Crotonöls wird auf die Anwesenheit des Glycerids der Crotonolsäure, die sich in älteren Ölen z. T. in freiem Zustande findet, zurückgeführt.

Das von mir angewandte Crotonöl besass die Jodzahl 99,8.

I. 5 g emulgiertes Crotonöl verdünnte ich mit Wasser und versetzte mit 0,016 g kolloidalem Palladium (= 0,01 g Pd) in wässriger Lösung. Das Flüssigkeitsvolum betrug 50 ccm.

Die Reduktion wurde zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 50—60° durchgeführt bei einem Überdruck von ungefähr $^1/_3$ Atmosphäre. Die Reduktion begann bereits in der Kälte und nach siebenmaligem Füllen der Gasbürette mit Wasserstoff war die Reduktion scheinbar beendet.

Zeit in Min.:

20 35 25 30 70 90 140 660

Verbrauchtes H in ccm.:

51,23. 79,96. 80,27. 71,03. 83,85. 77,5. 85,73. 63,22.

Bei den ersten 5 Füllungen war die Adsorption des Wasserstoffs eine sehr rasche, während sich nach der 5. der Prozess ganz beträchtlich verlangsamte.

In etwas mehr als 17 Stunden waren 592,8 ccm Wasserstoff verbraucht worden. Dabei betrug die Menge des angewandten Katalysators nur den 500. Teil des angewandten Öls. 1 Volum Pd hatte also in der angegebenen Zeit 700000 Volumina Wasserstoff aktiviert.

Nach beendigter Reduktion hatte sich der grösste Teil des Fettes in festen, durch Palladium schwarz gefärbten, Massen ausgeschieden, die einfach durch Lösen in Chloroform vom Kolloid getrennt wurden.

Nach dem Abdestillieren des Chloroforms erhielt ich einen rötlichbraunen, harten Talg, der bei 40° anfing zu sintern, bei 44—48° schmolz und die Jodzahl 4,8 zeigte. Die Ausbeute war quantitativ.

Behufs vollständiger Reduktion emulgierte ich 4 gr dieses Öls mit der Jodzahl 4,8 und vermischte mit einer wässrigen Lösung von 0,081 gr kollodialem Palladium (= 0,05 gr Pd). Das Flüssigkeitsvolumen betrug 40 ccm. Es wurden in 20 Stunden, wobei jedoch nur während $5^1/_2$ Stunden unter Druck erwärmt und geschüttelt worden war, 48 ccm Wasserstoff (0° 760 mm) verbraucht.

Nach dem Isolieren erhielt ich genau dasselbe Fett wie beim letzten Versuch, jedoch zeigte es einen etwas höheren Schmelzpunkt, nämlich zwischen 49—51° und die Jodzahl betrug 0,0.

In Schwefelkohlenstoff und Chloroform war es leicht löslich; die Löslichkeit in Alkohol war gegen die des ursprünglichen Öls, das sich im doppelten Volum siedenden Alkohols löst, etwas vermindert. Beim Erkalten trübte sich die alkoholische Lösung des hydrierten Crotonöls und erstarrte nach einiger Zeit zu einem Magma von radialfaserigen Kügelchen.

Das reduzierte Fett hat den furchtbar brennenden Geschmack des Crotonöls ganz eingebüsst.

Da es von Interesse schien, die physiologischen Wirkungen nicht nur des vollständig, sondern auch eines partiell hydrierten Crotonöls kennen zu lernen, wurden noch 2 weitere Reduktionsversuche angestellt.

II. In dem einen Versuch wurden 2 g Crotonöl emulgiert und mit 0,04 g kolloid. Palladium (= 0,025 g Pd) in angegebener Art reduziert. In 13 Stunden wurden 173,9 ccm Wasserstoff absorbiert. Das durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff isolierte Fett schmolz zwischen 39—42° und zeigte die Jodzahl 15,26.

III. Bei dem anderen Versuch emulgierte ich 5 g Crotonöl und reduzierte unter Zusatz von 0,081 g kolloid. Pd (= 0,05 g Pd). Nachdem 463 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) absorbiert worden waren, kam der Prozess zum Stillstand. Das hydrierte Fett schmolz bei 44—48° und ergab die Jodzahl 5,53.

Da 1 g Crotonöl mit der Jodzahl 99,8 zur vollständigen Reduktion nur 87,4 ccm H (Normalvolum) erfordert, so sind bei allen drei vorstehend beschriebenen Hydrierungen erheblich mehr als die theoretischen Mengen Wasserstoff verbraucht worden.

Für die physiologischen Versuche, welche Hr. Professor Dr. Heintz im hiesigen pharmakologischen Institut ausführte, kamen neben dem zum Vergleich dienenden ursprünglichen Crotonöl das partiell reduzierte Fett mit der Jodzahl 5,53 und das vollständig hydrierte Crotonöl zur Verwendung. Hr. Professor Heintz teilt über die Versuche Folgendes mit:

Von den 3 Fetten wurden 10-prozentige Lösungen in Olivenöl hergestellt. Während ein paar Tropfen der Lösung des ursprünglichen Crotonöls, in das Auge eines Kaninchens gebracht, starke Rötung und enorme Schwellung der Bindehaut erzeugten, entstand durch die Olivenöllösung des partiell hydrierten Fettes am Kaninchenauge nur geringe Rötung, und erst nach wiederholter Einträufelung stellte sich stärkere Reizung ein, die aber weit hinter der des Crotonöls zurücksteht. Innerlich gegeben, bewirkt 0,01 g Crotonöl beim Kaninchen starken Durchfall: 0,025 g führten unter blutiger Darmschleimhautentzündung den Tod des Tieres herbei. Dagegen waren 0,02 g des partiell hydrierten Crotonöls beim Kaninchen ganz wirkungslos, die zehnfache Menge (0,2 g) erzeugte eine langsam eintretende, nach 5 Tagen zum Tod des Kaninchens führende, blutige Entzündung der Darmschleimhaut. Das vollständig reduzierte Crotonöl zeigte weder eine Reizwirkung auf das Auge, noch führte es beim Kaninchen und Hund, in grossen Dosen innerlich gegeben, Durchfall oder Entzündung herbei.

Durch die vollständige Reduktion des Crotonöls verschwindet somit seine physiologische Wirkung ebenso vollständig.

Olivenöl. (Jodzahl 80—81.)

Versuche, dieses Fett wie das Ricinusöl in Lösung zu reduzieren, ergaben bisher kein befriedigendes Ergebnis, da beim Mischen der Lösungen des Olivenöls in Aceton oder Pyridin mit der wässrig-alkoho-

lischen Palladiumlösung früher oder später eine Abscheidung entweder des Kolloids oder des Öls stattfand und die Reduktion nie ganz zu Ende geführt werden konnte.

Eine so gut wie vollständige Hydrierung des Olivenöls gelang erst, als ich es in Form einer wässrigen Emulsion anwandte.

Versuch I.

1 g Olivenöl wurde mit 0,5 g gepulvertem arabischem Gummi und 0,75 g Wasser emulgiert. Die so erhaltene Mischung liess sich beliebig mit Wasser verdünnen und auch erwärmen, ohne dass hierbei ein Zusammenfliessen der feinsten Öltröpfchen stattfand. Für den Versuch wurde die Emulsion mit 15 ccm Wasser verdünnt, mit einer Lösung von 0,081 g kolloidalem Palladium (= 0,05 g Pd) in 8 ccm Wasser gemischt, in das mit Wasserstoff gefüllte Schüttelrohr eingesaugt und dieses während des ganzen Versuches regelmässig geschüttelt. Das Flüssigkeitsvolum betrug 25 ccm.

Die Wasserstoffadsorption begann sofort und wurde an der Abnahme des Wasserstoffvolumens in der mit dem Schüttelrohr verbundenen Gasbürette gemessen. Es zeigte sich, dass das Fett in emulgiertem Zustande weit langsamer reduziert wird wie in wirklicher Lösung (s. Rizinusöl), was verständlich ist, da das Öl auch in der feinsten Emulsion dem Katalysator eine weit geringere Oberfläche darbietet wie in Lösung. In zwei Stunden waren erst ca. 30 ccm Wasserstoff verschwunden, worauf die Adsorption fast ganz aufhörte. Ich versuchte nun durch Erhöhung des Gasdrucks im Schüttelrohr die Adsorp-

tion wieder in Gang zu bringen, indem ich durch Heben des mit Quecksilber gefüllten Niveaurohrs das Gas in Bürette und Schüttelrohr konzentrierte und so ungefähr $^1/_3$ Atm. Überdruck erzeugte. Der zweite Hahn des Schüttelrohres an der Verbindung desselben mit der Gasbürette wurde dann geschlossen und in der Bürette dann wieder der gewöhnliche Druck hergestellt. Trotz des nun im Schüttelrohr vorhandenen Überdrucks war die Adsorption auch jetzt nur gering. Erst als ich das Schüttelrohr einige Zeit in warmes Wasser (60—70°) stellte und dabei schüttelte, trat lebhafte Adsorption ein und in kurzer Zeit war eine beträchtliche Menge Wasserstoff verschluckt worden. Eine Erklärung für das Ansteigen der Adsorption beim Erwärmen fand sich in der Beobachtung, dass die Fetttröpfchen der Emulsion infolge fortschreitender Reduktion bald bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch erstarren und dadurch eine Übertragung des Wasserstoffs vom Palladiumhydrosol auf das Fett verhindern. Erst die beim Erwärmen eintretende Verflüssigung ermöglicht dann wieder das Fortschreiten der Hydrierung. Auf diese Weise wurden bei einem Gasüberdruck von $^1/_3$—$^1/_2$ Atm. unter zeitweiligem Erwärmen und beständigem Schütteln im Lauf von ca. 9 Stunden 224 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) verbraucht, worauf keine merkliche Adsorption mehr stattfand. Beim Erkalten waren die ursprünglichen Fetttröpfchen in der Flüssigkeit zum Teil zu harten Klümpchen, zum Teil zu feinsten Körnchen, die Palladium einschlossen, erstarrt. Die Flüssigkeit wurde dann aus dem Schüttelrohr herausgespült und die an den Wänden des Rohres haftenden Krusten mit heissem Alkohol und Chloroform in Lösung gebracht.

Um das reduzierte Fett von der schlecht filtrierbaren Gummilösung zu trennen und das Kolloid auszufällen säuerte ich mit etwas Salzsäure an und erwärmte auf dem Wasserbade, wobei die einzelnen Palladium- und Fettpartikelchen allmählich an die Oberfläche stiegen, sich zu grösseren Tropfen vereinigten, die beim Erkalten erstarrten und nun leicht von der Gummilösung zu trennen waren.

Zur Isolierung des Reduktionsproduktes kochte ich nach dem Trocknen im Exsikkator den Filterrückstand mit Chloroform aus, welches nach dem Abdestillieren das hydrierte Fett als weissen krystallinischen Talg hinterliess, der bei 43° weich wurde und bei 47° geschmolzen war. Er löste sich schwer in heissem Alkohol und Äther, leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Aus Alkohol-Chloroform krystallisierte das Fett in radialfaserigen Kügelchen. Die Ausbeute war quantitativ. Die Jodzahl des hydrierten Fettes war 9. Es hatte somit eine sehr weitgehende, aber doch keine vollständige Reduktion stattgefunden, was um so überraschender ist, als 1 g Olivenöl, dessen mittlere Jodzahl 81—82 beträgt, theoretisch nur 71,8 ccm Wasserstoff zur vollständigen Reduktion erforderte. Tatsächlich wurden aber mehr als das Dreifache der Theorie, nämlich 224 ccm Wasserstoff absorbiert.

Ich vermutete, dass infolge des Überdrucks während der Reaktion Wasserstoff aus dem Apparat entwichen sei. Er erwies sich aber als gasdicht. Auch die Annahme, dass das zugesetzte Gummi mit dem Fett zugleich reduziert worden sei, war nicht haltbar, denn als ich 0,5 g des Gummis und 0,081 g des Palladiumpräparates unter den oben angegebenen Versuchs-

bedingungen hydrierte, wurden nur 9,6 ccm des Gases adsorbiert. Es wäre denkbar, wenn auch wenig wahrscheinlich, dass im Olivenöl ungesättigte Glyceride enthalten sind, die Jod nicht zu addieren vermögen und dass aus diesem Grunde die aus der Jodzahl berechnete Menge Wasserstoff zu niedrig ausfällt.

Dass der abnorm hohe Verbrauch an Wasserstoff auch nicht auf eine zufällige Verunreinigung des Öles zurückzuführen sei, geht daraus hervor, dass bei einem Hydrierungsversuch mit Olivenöl anderer Herkunft das gleiche Resultat erhalten wurde.

Versuch II.

2 g Olivenöl mit der Jodzahl 81 wurden mit 1,0 g gepulvertem arabischem Gummi und 1,5 g Wasser emulgiert und diese Emulsion mit 0,081 g kolloidalem Palladium (= 0,05 g Pd) in wässriger Lösung versetzt. Das Flüssigkeitsvolum betrug 25 ccm.

Zeit in Min.: 5; 20; 65; 70; 105; 110;
Adsorb. H in ccm: 10; 23,6; 71,8; 90; 67,0; 69,5 etc.

Unter ungef. $^1/_2$ Atmosph. Druck und andauerndem Schütteln waren in der Kälte in 65 Min. 64,62 ccm (0°, 760 mm) Wasserstoff adsorbiert worden; nach der 2. Füllung über Nacht in der Ruhe in 14 Std. weitere 19,2 ccm vom Fett aufgenommen. Nach dem Erwärmen auf 50° in 1 Std. 45 Min. 47,8 ccm; nach der 3. in 1 Std. 50 Min. 69,5 ccm, nach der 4. Füllung waren in der Zeit von 15 Std. 45 Min., wovon 12 Stunden sich der Apparat in Ruhe befand, 65,7 ccm Wasserstoff adsorbiert (0°, 760 mm). Nach der 5. Füllung wurden in 2 Std. 17 Min, 54,19 ccm,

nach der 6. in 2 Std. 42 Min. 64,76 ccm und nach der 7. in 2 Std. 37 Min. 11,0 ccm H = 9,89 ccm (0^0, 760 mm) auf das Fett übertragen.

Trotz längerem Erhitzen auch bei Temperaturen von über 70^0 war eine weitere Abnahme des Wasserstoffvolums in der Bürette nicht mehr bemerkbar, weshalb ich das Fett auf die im vorigen Versuch beschriebene Weise isolierte. Das erhaltene Produkt war von gelblichweisser Farbe und von der Konsistenz eines Talges. Die Jodzahlbestimmung ergab den Wert 39,7, weshalb ich sofort zur weiteren Reduktion schritt.

1,8 g davon wurden auf dem Wasserbade geschmolzen, dann emulgiert und mit 0,081 g koll. Palladium in wässriger Lösung versetzt. Das Emulgieren wie das Vermischen mit der Pd-Lösung musste in der Wärme gemacht werden, da sich beim Erkalten die einzelnen Emulsionskügelchen als kleine feste Klümpchen abschieden. Diese Ausscheidung der festen Emulsionspartikelchen war auch sehr hinderlich beim Einfüllen der zu reduzierenden Flüssigkeit in das Schüttelrohr; ich musste deshalb dieselbe erwärmen und sie in diesem Zustande, nachdem ein entsprechend grösseres Vacuum im Schüttelrohr erzeugt war, in dasselbe bringen.

Nach dem Erkalten wurde dann das eigentliche Anfangsvolumen an der Winkler-Hempel-Bürette abgelesen.

Nach 29 Stunden 14 Min. waren unter den schon angegebenen Bedingungen 51,03 ccm Wasserstoff (0^0, 760 mm) adsorbiert und damit auch die Reduktion beendet; es waren also im Ganzen 376,13 ccm Wasser-

wasserstoff (0^0 760 mm) nötig, um 2 g Olivenöl zu hydrieren statt 141,8 ccm H.

Das reduzierte Fett war vollständig farblos, spröde und pulverisierbar; es fing bei 61^0 an zu sintern und war bei $68^1/_2{}^0$ geschmolzen. Die Reduktion war eine vollständige, denn es zeigte keine Jodzahl mehr.

Das hydrierte Fett löste sich leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol und Äther.

Sesamöl. (Jodzahl 108,7)

Die Hauptbestandteile dieses Öles sind die Glyceride der Stearin-, Palmitin-, Öl- und Linolsäure; es ist rechtsdrehend und enthält ausser Phytosterin zwei unverseifbare Bestandteile, das krystallinische Sesamin und ein flüssiges Öl, von denen ersteres die Ursache der Rechtsdrehung, letzteres der Träger der Baudouinschen Reaktion ist. Es ist von gelber Farbe, geruchlos, von angenehmen Geschmack, nicht trocknend und wird schwer ranzig. Verwendung findet es direkt als Speiseöl und zur Seifenfabrikation.

Neuerdings ist das Sesamöl durch die vorschriftsmässige Verwendung zur Kunstbutter und Kunstkäsebereitung wichtig geworden.

In derselben Art wie die bereits beschriebenen Fette wurde auch das Sesamöl der Reduktion unterworfen. Ich emulgierte 2,0 g desselben und versetzte diese Emulsion mit 0,04 g koll. Pd. (= 0,018 g Pd.) in wässriger Lösung. Das Volumen der Flüssigkeit betrug 26 ccm.

Sie wurde in der bekannten Weise im Schüttelrohr hydriert.

Zeit in Min.: 4; 27; 54; 58; 90; 146;
Adsorb. H. in ccm: 6; 54; 84; 99; 125; 170.

In der Kälte waren in 54 Minuten 74,45 ccm Wasserstoff (0° 760 mm) verbraucht. Da die Reduktion sich allmählich verlangsamte, so erhitzte ich auf 65—70° in der bekannten Weise und stellte im Schüttelrohr wieder einen Gasüberdruck von $^1/_2$ Atmosphäre her. Nach der zweiten Füllung der Bürette mit Wasserstoff wurden in 1 Std. und 28 Min. 76,22 ccm nach der 3. 55,6 ccm Wasserstoff (= 49,65 ccm bei 0° 760 mm) adsorbiert. Trotzdem ich bis 100° erhitzte trat keine Reduktion mehr ein. Es waren im Ganzen in 18 Stunden 200,32 ccm H (0° 760 mm) verbraucht worden. Beim Erkalten schied sich das hydrierte Fett in festen talgigen Stücken aus und diese konnten durch direkte Filtration von der Palladiumlösung getrennt werden. Die Isolierung geschah in der bekannten Weise, und nach dem Trocknen bildete das Fett eine schwach gelbliche, spröde pulversierbare Masse, die bei 59° anfing zu sintern und bei 69° klar geschmolzen war.

Die Jodzahlbestimmung ergab den Wert 4,2.

Baudouin-Reaktion. Ein kleiner Teil des geschmolzenen Fettes wurde mit einer 2%igen alkoholischen Furfurollösung und mit conc. Salzsäure erwärmt; es trat nur eine ganz schwache Carmoisinrotfärbung auf.

Um dieses Sesamöl noch weiter zu reduzieren, emulgierte ich 1,5 g und versetzte diese Emulsion mit 0,081 g koll. Pd. (= 0,05 g Pd.) in wässriger Lösung. Das Flüssigkeitsvolumen betrug 20 ccm.

Nach 22 Stunden 10 Min. waren bei einer Temperatur von über 90° 33,24 ccm Wasserstoff (0° 760 mm) verbraucht, also ein beträchtlicher Überschuss, da theoretisch kaum 8 ccm H zur vollständigen Reduktion erforderlich gewesen wären. Die Isolierung des Fettes geschah auf eine sehr einfache Weise. Durch verschiedenmaliges Erhitzen der Schüttelente, in der sich die Palladiumlösung mit dem in der Kälte erstarrten emulgierten Fett befand, wurde dies letztere geschmolzen und die ganze Mischung nun in eine flache Schale gebracht und die Schüttelente mit heissem Wasser mehrmals nachgespühlt. Beim Erkalten schied sich nun das reduzierte Produkt an der Oberfläche ab und konnte durch Filtrieren von der Flüssigkeit getrennt werden; nach dem Trocknen wurden die Talgstückchen, die noch etwas mit Palladiumteilchen durchsetzt waren, durch Auflösen in heissem Chloroform und nachheriges Filtrieren von diesen getrennt und das Chloroform abgedampft. Es resultierte eine farblose pulverisierbare Masse mit muscheligem Bruch, die bei 65° weich wurde und bei 69° klar geschmolzen war. Das Fett löste sich leicht in heissem Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Alkohol und Äther.

Die Jodzahlbestimmung ergab den Wert 2. Die Baudouinsche Reaktion gab es nur mehr ganz schwach, noch undeutlicher wie das Produkt mit der Jodzahl 4,2. Als jedoch mit einer Probe des Fettes mit der Jodzahl 2 nach achtmonatlicher Aufbewahrung die Baudouinsche Reaktion wiederholt wurde, trat eine ziemlich starke Rotfärbung beim Erwärmen ein, allerdings nicht so stark wie beim ursprünglichen Öl. Daraus ergibt sich, dass der zugleich mit dem Fett

reduzierte Träger der Baudouinschen Reaktion im Laufe der Zeit durch den Luftsauerstoff, wenigstens zum Teil reoxydiert worden war, während sich das Fett selbst innerhalb dieser Zeit nicht verändert hatte.

Baumwollsamenöl. (Jodzahl 104,3.)

Das Baumwollsamenöl oder Kottonöl ist in reinem Zustande strohgelb und besteht hauptsächlich aus den Triglyceriden der Stearin-, Palmitin-, Öl-, Linol- und Linolensäure; ausserdem enthält das Öl einen unverseifbaren Anteil, ein wegen seines Phytosteringehaltes zu Nadeln erstarrendes Öl, das aldehydartige Eigenschaften zeigt, indem es Silbernitratlösung reduziert (Becchische Probe). Es gehört zu den sogenannten trocknenden Ölen und dient entweder als Speiseöl oder zu Verfälschungen des Schweinefettes; auch zur Bereitung von Kunstbutter und Kunstspeisefett wird es verwendet.

Die Reduktion dieses Öles war deshalb von Interesse, weil dasselbe, wie oben erwähnt, Aldehydeigenschaften besitzt, und nachdem C. Paal und Gerum Aldehyde mittelst koll. Palladium reduziert hatten, so konnte angenommen werden, dass auch der Träger dieser Eigenschaften in dem Fett einer Reduktion unterworfen würde.

Wie bei den vorhergehenden Versuchen versetzte ich 5 gr emulgiertes Fett mit der koll. Palladiumlösung 0,081 koll. Pd. (= 0,037 g Pd.) und brachte diese Mischung in den Schüttelapparat; die Flüssigkeitsmenge betrug 40 ccm.

Die Reduktion ging diesmal bereits in der Kälte unter Druck vor sich.

Zeit: $3^h46'$; 13 Std. 31'; 14 Std. 6';
Adsorb. H in ccm: 57,2; 109,8; 162,4.

Es waren nach $13^3/_4$ Stunden in der Kälte und unter ungef. $^1/_2$ Atmosph. Druck 109,8 ccm Wasserstoff adsorbiert.

Nach der 3. Füllung in 1 Std. 2 Min. 80,87 ccm (0^0 760 ccm),
» » 4. » » 2 » 35 » 76,76 » » »
» » 5. » » 3 » 13 » 76,80 » » »
» » 6. » » 3 » 20 » 60,8 » (nicht reduz.)
auf das Fett übertragen worden.

Ueber Nacht in der Ruhe in 11 St. 40 Min. wurden nur 3,2 ccm Wasserstoff verbraucht.

Jetzt erst begann ich mit dem Erhitzen und zwar auf 65—70°.
In 1 Stunde 40 Minuten waren bereits 31 ccm Wasserstoff
» 4 » 10 » » weitere 97 » »
nach der nächsten Füllung in 5 Std. 36 Min. 95,6 ccm Wasserstoff verbraucht.

Es wurden im Ganzen 847,77 ccm Wasserstoff (0^0 760 mm adsorbiert, während sich auf Grund der Jodzahl des Öles nur 456,5 ccm H für die Hydrierung berechnen. Es ist also fast das Doppelte der theoretisch erforderlichen Gasmenge adsorbiert worden.

Darauf trat keine Reduktion mehr ein und ich unterbrach den Versuch; das Fett hatte sich vollständig in rasch erstarrenden Öltropfen ausgeschieden.

Zur Isolierung erwärmte ich die Schüttelente samt Inhalt auf dem Wasserbade, bis das Fett geschmolzen war; dann goss ich das Ganze in eine weite Porzellanschale und liess erkalten; dabei schied sich das hydrierte Fett an der Oberfläche ab und konnte leicht durch Filtration getrennt werden. Nach

dem Trocknen des Filters samt Inhalt behandelte ich mit Chloroform in der Hitze, filtrierte und destillierte das Chloroform auf dem Wasserbade ab. Um dasselbe ganz zu entfernen, gab ich einige Tropfen Äther zu, der zur rascheren Beseitigung des $CHCl_3$ beitrug. Als der Chloroformgeruch verschwunden war, liess ich erkalten und trocknete in vacuo; es restierte ein gelblich-weisser Talg, der bei 56° anfing zu sintern und bei 60° klar geschmolzen war.

Die Jodzahlbestimmung ergab den Wert 1,9.

Um das Fett vollständig zu hydrieren, emulgierte ich 4,5 gr desselben (Jodzahl 1,9) und versetzte diese Emulsion mit 0,081 gr coll. Palladium (= 0,65 gr Pd) in wässeriger Lösung.

Das Flüssigkeitsvolumen betrug 40 ccm

Zeit in Min.: 10; 25; 100; 285; 525;

Adsorb. H in ccm: 1,8; 5; 6,6; 8; 12,8;

nach weitren 417 Minuten n8 ccm.

Während des ganzen Versuches erhitzte ich auf 65—70°. In 21 Stunden waren 42,76 ccm H (Normal Vol.) verbraucht, obwohl nach der Berechnung nur 5 ccm erforderlich gewesen wären.

Nach dem Isolieren erhielt ich eine spröde, geschmacklose, pulverisierbare Masse von weisser Farbe, die bei 57° anfing zu sintern und bei 60° klar geschmolzen war. Das hydrierte Fett löste sich leicht im siedenden Chloroform und in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Alkohol und Äther.

Die Jodzahlbestimmung ergab den Wert Null.

Es war nun noch nachzuweisen, ob der aldehydartige Körper ebenfalls einer Reduktion unterworfen worden war. Zu diesem Zwecke machte ich die sog. »Becchische Probe«. Der Träger dieser Reaktion

ist ein unverseifbarer Bestandteil des Öles, der noch nicht näher identifiziert werden konnte; er hat die Eigenschaft, eine alkohol-ätherische Silbernitratlösung in der Wärme zu elementarem Silber zu reduzieren. Um diese Reaktion ausführen zu können, muss man sich zuerst eine Lösung von 1 gr Silbernitrat in 200 gr reinem Alkohol (98 Vol. %) herstellen; diese wird mit 0,1 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,153 und 40 gr Äther versetzt, und dann filtriert. Dann macht man sich eine Lösung von 15 g Rapsöl in 100 g reinem Amylalkohol.

Nun bringt man ungefähr 5 ccm von dem zu untersuchenden Fett in geschmolzenem Zustande in ein Kölbchen und fügt 10 ccm absoluten Alkohol hinzu, erwärmt die Mischung im Wasserbade bis zur Lösung, gibt dann 10 ccm der Amylalkohol-Rapsölmischung und 1 ccm der Silbernitratlösung zu, schüttelt das Ganze gut durch, hängt das Kölbchen an einen vor der Einwirkung des Tageslichtes möglichst geschützten Orte ins kochende Wasserbad und belässt es genau $^1/_4$ Stunde darin.

Bei Gegenwart von Baumwollsamenöl tritt eine Reduktion des Silbernitrates ein, wobei die Mischung eine tiefbraune bis schwarze Färbung annimmt.

Ich erhielt mit meinem reduzierten Baumwollsamenöl keinerlei Färbung, auch nicht als ich $^3/_4$ Stunden lang erhitzte; infolgedessen war eine Reduktion des aldehydartigen Körpers eingetreten.

Gleichzeitig machte ich auch die sog. »Halphensche Probe«.

Dabei werden gleiche Volumina geschmolzenes und filtriertes Fett, Amylalkohol und 1 % Schwefel

enthaltender Schwefelkohlenstoff in einem Kolben, der mit einem etwa 1 m langen Kühlrohr versehen ist, auf dem Wasserbade erhitzt; dabei tritt bei Anwesenheit von Baumwollsamenöl eine Rotfärbung ein.

Ich erhielt keinerlei Färbung, trotzdem ich $1^1/_2$ Stunden erwärmt hatte. Es war also auch der Träger dieser Reaktion einer Reduktion unterworfen worden.

Es sind also durch die katalytische Reduktion die unverseifbaren Bestandteile des Öles verändert worden und zwar dauernd, denn als ich beide Reaktionen nach zehnmonatlicher Aufbewahrung des hydrierten Fettes nochmals anstellte, verliefen sie wieder negativ.

Leinöl. (Jodzahl 181,7.)

Das Leinöl gehört zu den sogenannten trocknenden Ölen, d. h. es trocknet in dünner Schicht ausgebreitet an der Luft ein, welcher Vorgang durch Sauerstoffaufnahme bewirkt wird. Es ist eine dickliche Flüssigkeit von bräunlichgelber Farbe und besitzt einen eigentümlichen Geruch und Geschmack. Das Leinöl besteht aus 10—15 % Glyceriden der Stearin- und Palmitinsäure und aus 80—90 % Glyceriden der flüssigen ungesättigten Fettsäuren wie Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und Isolinolensäure. Die Jodzahl liegt zwischen 150—182.

Das Öl lässt sich sehr leicht emulgieren und die Emulsion ist eine sehr haltbare.

Zum Reduktionsversuch emulgierte ich 2 g des Öles und versetzte die verdünnte Emulsion mit 0,04 koll. Pd. (= 0,025 gr Pd.) in wässriger Lösung. Das Flüssigkeitsvolumen betrug 25 ccm.

Zeit in Min.: 5, 10, 32, 64;
Adsorb. H in ccm: 2,4, 12, 50,4, 89;

Die Reduktion ging in der Kälte bereits sehr rasch von statten, denn in 1 Std. 4 Min. waren bereits 77,58 ccm Wasserstoff (0° 760 mm) adsorbiert. Nach der zweiten Füllung in 1 Std. und 2 Min. waren 77,26 ccm verbraucht. Nach der dritten war ich bereits genötigt wegen allzu langsamer Wasserstoffaufnahme auf 50° zu erwärmen, worauf nach 2 Stunden 54 Min. 80,07 ccm (0° u. 760 mm) verbraucht waren. Die 4. und 5. Füllung ergaben in 16 Std. und 2 Min. einen Wasserstoffverbrauch von 87,62 ccm, also im Ganzen 322,53 ccm Wasserstoff (0° u. 760 mm). Theoretisch sind zur totalen Hydrierung von 2 gr dieses Öles nur 283 ccm H erforderlich.

Ich unterbrach also den Versuch, weil auch trotz Erhitzens auf 70° keine Reduktion mehr wahrgenommen werden konnte.

Nach dem Isolieren zeigte das Fett eine Jodzahl von 5,58. Es war eine weisse ganz spröde bei 56—63° schmelzende Masse.

Zur weiteren Hydrierung emulgierte ich 1,5 gr des Fettes mit der Jodzahl 5,58 in der Wärme, versetzte mit einer wässrigen Lösung von 0,081 gr koll. Palladium (= 0,05 gr Pd.) und behandelte diese Mischung zuerst in der Kälte und dann bei einer Temperatur zwischen 60—70° mit Wasserstoff. Das Flüssigkeitsvolumen betrug 35 ccm.

Zeit in Min.: 5; 20; 35; 60; 105; 145;
Adsorb. H in ccm: 1; 3; 10; 15; 18; 22;

Nach $2^1/_2$ Tagen war die Reduktion beendet; es waren während dieser Zeit 35,13 ccm Wasserstoff (0° 766 mm) auf das Fett übertragen worden.

Das nach der bei Olivenöl beschriebenen Methode isolierte Fett stellte eine feste, weisse, gut pulverisierbare, zwischen 61—65° schmelzende Masse dar, die sich in heissem Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, in Alkohol und Äther sehr schwer löste.

Die Jodzahlbestimmung ergab den Wert Null.

II. Tierische Fette.

Leberthran. Jodzahl 135,8.)

I. 2 gr des Fettes wurden mit 1 gr arabischem Gummi und 1,5 gr Wasser emulgiert, die Emulsion mit Wasser verdünnt und 0,081 gr kolloidales Palladium in wässriger Lösung dazugegeben. Das Volumen der Flüssigkeit betrug 40 ccm.

Sie wurde in schon beschriebener Art im Schüttelrohr hydriert:

Zeit in Min.: 8; 18; 23; 28; 30;
Adsorb. Wasserstoff in ccm.: 30; 65; 80; 83; 85,2.

In einer halben Stunde waren 77,41 ccm Wasserstoff (0° 760 mm) adsorbiert worden. Dann begann die Ausscheidung fester Partikelchen und die Wasserstoffaufnahme verlangsamte sich. Nachdem die Bürette von Neuem mit Wasserstoff gefüllt worden war, wurde im Schüttelrohr ein Gasüberdruck von ungefähr $^1/_2$ Atm. hergestellt und der Apparat unter gleichzeitigem Schütteln in warmes Wasser gestellt. In $1^1/_2$ Stunden waren weitere 70,73 ccm Wasserstoff (0° 760 mm) verbraucht. Nach der dritten Füllung der Bürette wurden in 6 Stunden 67,7 ccm, nach der 4. in 20 Std. 58,90 ccm und nach der 5. Füllung in 12 Stunden 38,85 ccm Wasserstoff unter den oben

angegebenen Versuchsbedingungen adsorbiert. Es waren somit 313,28 ccm Wasserstoff durch das kolloidale Palladium auf das Fett übertragen worden.

Der von mir verwendete Leberthran hatte die Jodzahl 135,8. Daraus berechnet sich der zur vollständigen Hydrierung nötige Wasserstoff für 2 g des Fettes zu 238 ccm. Es waren also in diesem Versuche 75 ccm Wasserstoff über die theoretische Menge verbraucht worden.

Die Isolierung des hydrierten Fettes geschah in der beim Olivenöl angegebenen Weise. Der hydrierte Leberthran bildet eine weisse krystallinische Masse, die bei 43° zu schmelzen begann und bei 45° vollständig geschmolzen war. Das Fett löste sich sehr leicht in heissem Chloroform und kaltem Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol und Äther und krystallisierte aus Chloroform-Alkohol in weissen, zu Kügelchen vereinigten, feinen Nadeln.

Die Bestimmung der Jodzahl ergab den Wert 3. Es war also fast vollständige Hydrierung eingetreten. Die Ausbeute ist quantitativ.

Die charakteristischen Farbenreaktionen des Leberthrans mit konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure zeigt das reduzierte Fett nicht mehr, folglich sind auch die Träger dieser Farbenreaktionen, die sogenannten »Lipochrome«, der Hydrierung anheimgefallen.

Butter-Fett. (Jodzahl 37.)

Das Butterfett ist durch eine besonders komplizierte Zusammensetzung gekennzeichnet, es enthält neben den Glyceriden der Palmitin-, Stearin- und

Ölsäure zum Unterschiede von anderen tierischen Fetten noch die Glyceride der Laurin-, Myristin- und Arachinsäure, ausserdem die Glyceride flüchtiger Fettsäuren, wie der Butter-, Capron-, Capryl- und Caprinsäure; ferner wenig Lecithin, Cholesterin und einen gelben Farbstoff. Zum Zwecke der Reduktion musste die Butter in geschmolzenem Zustande mit der nötigen Menge arabischem Gummi und warmem Wasser emulgiert werden, was aber erst nach mehrmaligen Versuchen gelang.

Für meine Versuche nahm ich zwei reine Butterproben verschiedener Provenienz, aus welchen ich durch Ausschmelzen und Filtrieren das Butterfett gewann.

I. Von der ersten Probe, die die Jodzahl 37 besass, emulgierte ich 3 g und versetzte dann mit einer wässrigen Lösung von 0,04 colloidalem Palladium (= 0,025 g Pd). Das Flüssigkeitsvolumen betrug 25 ccm.

Zeit in Min.: 5′; 15; 26; 65; 150;
Adsorb. H in ccm: 4; 10; 14; 25; 50.

Die Reduktion ging anfangs bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, später jedoch musste wegen Ausscheiden von festen Partikelchen auf 50° erwärmt werden. In $24^3/_4$ Stunden waren 113,83 ccm Wasserstoff (0° 760 mm) adsorbiert, obwohl theoretisch nur 97,17 ccm H erforderlich sind.

Das isolierte Fett bildete eine feste, talgartige, aber spröde Masse, von glänzend weisser Farbe, die bei 36° anfing zu sintern und bei 44° klar geschmolzen war. Wie alle bereits beschriebenen hydrierten Fette verhielt es sich den erwähnten Lösungsmitteln gegenüber.

Es besass einen sehr angenehmen, schwach nussartigen Geschmack, der etwas an Kakaofett erinnerte, gänzlich verschieden von dem der zerlassenen Butter.

Das hydrierte Fett hält sich sehr gut an der Luft, es zeigte nach $^3/_4$jähriger Aufbewahrung noch nicht die geringste Veränderung.

Die Jodzahlbestimmung ergab den Wert Null. Bei diesem Versuche war es mir zum ersten Male gelungen, ein Fett bei einmaliger Reduktion vollständig zu hydrieren; bei der nächsten Probe, bei welcher ich das Butterfett einer Butter mit der Jodzahl 33 entnahm, konnte ich jedoch eine Herabsetzung der Jodzahl auf den Nullpunkt erst nach zweimaliger Reduktion erreichen.

II. Ich emulgierte 7,5 gr des Fettes, vermischte mit der wässrigen colloidalen Palladiumlösung 0,121 g koll. Palladium (0,075 gr Pd) und verdünnte auf 50 ccm.

Zeit in Min.: 3; 8; 20; 55; 120; 225; 510; 715;
Adsorb. H in ccm: 1,5; 2,4; 5; 12; 25; 33; 45; 63.

Nach 35 Stunden, während welcher Zeit 239,92 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) anstatt der der Theorie entsprechenden 217,3 ccm H verbraucht waren, unterbrach ich den Versuch, da infolge des ausgeschiedenen Fettes die Reduktion eine sehr träge geworden war, und isolierte das Fett. Die Jodzahlbestimmung des bei 39,5—41° schmelzenden Produktes ergab jedoch den Wert 13,0. — Nun emulgierte ich 6 g davon, versetzte mit der nämlichen Menge Palladium wie vorher und verdünnte auf 50 ccm.

Nach 9 Stunden 20 Minuten waren 71,5 ccm

Wasserstoff der Berechnung entsprechend verbraucht worden.

Das isolierte Butterfett besass die Jodzahl 0, schmolz zwischen 41—42° und zeigte die nämlichen Eigenschaften wie das bereits beschriebene.

Schweinefett (Jodzahl 59.)

Das Schweinefett ist das aus dem Rohfett des Schweines gewonnene und von den Rückständen befreite Produkt; es besteht wie die meisten tierischen Fette hauptsächlich aus den Glyceriden der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure, ausserdem enthält es noch etwas freie Fettsäuren.

Die Jodzahlen schwanken zwischen 46 und 64. Für meine Versuche diente ein geschmolzenes und filtriertes Fett mit der Jodzahl 52.

Um dieses Fett emulgieren zu können, musste es zuerst auf dem Wasserbade geschmolzen und filtriert werden; dann wurde es mit den entsprechenden Mengen arabischem Gummi und warmem Wasser zur Emulsion angerührt. Beim Versetzen dieser Emulsion mit kaltem Wasser schieden sich nach kurzer Zeit feste Emulsionspartikelchen ab und es wäre deshalb das Einfüllen dieser verdünnten Emulsion in die Schüttelente in der Kälte recht ungenau gewesen, weil diese festen Ausscheidungen die Einfüll-Öffnungen des Schüttelrohres teils verstopften, teils sich an den Wandungen des Trichters festsetzten. Es musste also die mit der warmem Palladiumlösung versetzte Emulsion noch warm in die mit Wasserstoff gefüllte Schüttelente gebracht werden. Nur so war ein vollständig quantitatives Einfüllen möglich. Nach dem Erkalten wurde dann an der Winkler-Hempel-Bürette das Anfangsvolumen abgelesen.

5 g Fett wurden emulgiert, mit 0,165 g koll. Palladium (= 0,1 g Pd) in Lösung versetzt und das Gemisch auf 54 ccm verdünnt. Die Reduktion verlief in der Kälte ziemlich langsam; in $3^1/_2$ Stunden wurden 40,81 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) aufgenommen. Ich erwärmte nun auf 50—55° und nach weiteren 19 Stunden waren noch 250,47 ccm (0°, 760 mm) also insgesamt 291,28 ccm Wasserstoff (Normalvolumen) verbraucht worden. Trotz Anwendung von Temperaturen über 55° konnte ich keine weitere Reduktion beobachten, weshalb ich den Versuch unterbrach und das Fett isolierte. Es musste ja auch vollständige Reduktion stattgefunden haben, da auf Grund der oben angeführten Jodzahl des Schweinefettes sich für die vollständige Hydrogenisation 227,16 ccm Wasserstoff berechnen.

Das hydrierte Fett war ein weisser, ziemlich fester Talg, der bei 53° anfing zu sintern und bei 59° geschmolzen war. Die Löslichkeit war in Chloroform und Schwefelkohlenstoff eine sehr leichte, weniger dagegen in Alkohol und Äther.

Die Jodbestimmung ergab den Wert 0,3.

Nach einer abermaligen Reduktion, bei welcher 3,5 g des reduzierten Fettes mit 0,081 g gelöstem Palladium (= 0,05 g Pd) in emulgiertem Zustande angewandt wurden, erhielt ich unter fortwährendem Erhitzen auf 60° und bei einem Gasüberdruck von ungefähr $^1/_2$ Atmosphäre nach $8^3/_4$ Stunden und einem Verbrauch von 69,35 ccm H (0°, 760 mm) ein Fett mit der Jodzahl 0,00. Dasselbe zeigte in Bezug auf Löslichkeit die gleichen Eigenschaften, wie das nicht vollständig reduzierte. Der Schmelzpunkt lag zwischen 56 und 60°.

Oleomargarine. (Jodzahl 48,5.)

Oleomargarine ist der durch Auspressen in gelinder Wärme vom grössten Teile des Stearins befreite Rindstalg. Es besteht aus einem Gemisch von Glyceriden der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure. Das Glycerid der letzteren Säure findet sich darin reichlicher als im Ausgangsmaterial.

Bei dem Reduktionsversuch dieses Fettes verfuhr ich genau in derselben Weise wie bei der Butter beschrieben.

2 g der geschmolzenen und filtrierten Margarine wurden mit 1 g arabischem Gummi und 1,5 g Wasser emulgiert und die Emulsion mit 0,081 g kolloidalem Palladium in wässriger Lösung versetzt.

Der Flüssigkeitsvolum betrug 21 ccm.

Zeit in Min.:	9′;	36′;	105′;	217′;
Adsorb. Wasserstoff in ccm	4,2	16,6	39,	71,8

In drei Stunden und 37 Minuten waren 63,05 cm Wasserstoff (0° u. 760 mm) adsorbiert worden. Schon nach 2 Stunden hatte Ausscheidung von grösseren und kleineren Fettpartikelchen stattgefunden, weshalb auch die Reduktion eine bedeutend langsamere war. Ich stellte nun im Schüttelrohr einen Gasüberdruck von ungefähr $^1/_2$ Atmosphäre her und erhitzte in der bei Butter bereits beschriebenen Weise unter gleichzeitigem Schütteln. Nach der zweiten Füllung in 8 Stunden und 46 Min. wurden 60,58 ccm (0° 760 mm) adsorbiert. Nach der dritten in 3 Std. 50′ fand noch eine Aufnahme von 3,8 ccm Wasserstoff statt. Am nächsten Tage erhitzte ich noch einige Stunden, jedoch trat, nachdem noch 2,8 ccm adsorbiert waren, keine Reduktion mehr ein.

Das hydrierte Fett hatte sich in festen Massen abgeschieden und wurde, wie bekannt, isoliert. Es bildete einen gelblich weissen, harten Talg, der bei 47° weich wurde und bei 55° klar geschmolzen war. Derselbe ist leicht löslich in heissem Chloroform und kaltem Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol und Äther.

Die Ausbeute war vollständig quantitativ.

Die Jodzahlbestimmung ergab den Wert 1,2.

Jodzahlbestimmung der ursprünglichen Oleomargarine = 48,5.

Die Anzahl der verbrauchten reduzierten Volumina H betrug 128,27 ccm, während theoretisch zur vollständigen Hydrierung nur 84,92 ccm Wasserstoff nötig sind.

Am Schlusse dieser Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. C. Paal, für die Anregung zu den vorliegenden Arbeiten und die vielfachen Ratschläge bei deren Anfertigung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Karl Roth, geboren am 26. Januar 1881 als Sohn der verstorbenen Eheleute Karl und Margaretha Roth in Weissenburg i. B., besuchte daselbst das Progymnasium und widmete mich nach Absolvierung desselben dem Studium der Pharmacie. Nach meiner Lehr- und Konditionszeit besuchte ich die Universität Erlangen und bestand Ende Mai 1905 das pharmazeutische Staatsexamen mit Note I. Ich widmete mich nun dem Studium der Chemie und Nahrungsmittelchemie und legte die betreffenden Examina in der vorgeschriebenen Zeit ab. Während des Wintersemesters 1907/08 bekleidete ich die Stelle eines Vorlesungsassistenten am chem.-pharm. Institut und im Sommersemester 1908 die eines Unterrichtsassistenten.